# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



187. BAND HEFT 2 AUGUST 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

...ysik. Chem. (A)

# Inhalt

Seite

*K. L. Wolf* und *K. Merkel*, Über Halbacetalbildung. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 40) . . . . . . . . . . . . . . . . . . 61

*Birger Adell*, Die elektrolytische Dissoziation der Citronensäure in Natriumchloridlösungen. (Eingegangen am 3. 6. 40) . . . . . . . . . . . . . . 66

*W. Noddack* und *Chl. Kopp*, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen. IV. Assimilation und Temperatur. (Mit 6 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 11. 6. 40) . . . . . . . 79

*J. Zirkler*, Versuche mit dem radioaktiven Thalliumisotop $ThC''$. (Eingegangen am 17. 6. 40.) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 103

*H. Dunken*, Eine einfache Ableitung der Langmuirschen Adsorptionsisotherme. (Eingegangen am 6. 7. 40.) . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 105

*J. Stauff*, Keimbildungsgeschwindigkeit von übersättigten Lösungen als Mittel zur Bestimmung von Lösungszuständen. 1. Teil: Lösungen von $KClO_3$. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 40.) . . . . . . 107

*J. Stauff*, Keimbildungsgeschwindigkeit von übersättigten Lösungen als Mittel zur Bestimmung von Lösungszuständen. 2. Teil: Lösungen von Paraffinkettensalzen. (Mit 4 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 18. 6. 40.) 110

### Bücherschau.

Fortschritte der Photographie II . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 130

F. Raaz und H. Tertsch, Eine Einführung in die geometrische Kristallographie und Kristalloptik und deren Arbeitsmethoden . . . . . . . . . . . . . . . . . . 131

R. Strebinger, Praktikum der qualitativen chemischen Analyse einschließlich Mikro- und Tüpfelreaktionen . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . 131

G. Lunde, Vitamine in frischen und konservierten Nahrungsmitteln . . . . . . . . 132

---

## Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

*Constantin Sălceanu*, Über eine neue Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und dem Kompressibilitätskoeffizienten von Flüssigkeiten. (Eingegangen am 21. 6. 40.)

*Á. v. Kiss* und *M. Richter*, Zur Lichtabsorption von Kobaltchloridlösungen. 2. Nichtwässerige Lösungen. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 26. 7. 40.)

*K. Clusius* und *W. Ringer*, Die Mischungslücke des Systems Aceton-Schwefelkohlenstoff. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 40.)

---

## Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 18, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Marsstraße 10.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt an den Verlag zu senden!

# Über Halbacetalbildung.

Von

K. L. Wolf und K. Merkel.

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg.)

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 40.)

Mit einem genau arbeitenden Unterwassercalorimeter, das es erlaubt, den Anteil der Mischungswärme in Abzug zu bringen, wird die Wärmetönung der Bildung des Halbacetals aus Propanol und Propionaldehyd gemessen. Gleichzeitig gelingt es, auf calorimetrischem Weg die Geschwindigkeit der Reaktion, die bisher nur optisch bestimmt werden konnte, zu ermitteln.

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen[1]) über die Bildung unstabiler Halbacetale aus aliphatischen Aldehyden und Alkoholen hatten wir versucht, die Wärmetönung dieser Reaktion zu bestimmen[2]). Mit einem verhältnismäßig primitiven Calorimeter wurde für die Reaktion zwischen Propionaldehyd und Methanol ein Wert von etwa 5 kcal/Mol gefunden. Doch war dieser Wert außer mit der geringen Genauigkeit des Calorimeters auch noch mit der Unsicherheit über die Größe der beim Einleiten der Reaktion gleichzeitig mit der Reaktionswärme auftretenden Mischungswärme belastet. Die Entwicklung eines Präzisionscalorimeters[3]) bot nun die Möglichkeit, die Wärmetönung der Halbacetalbildung genau und unter Abtrennung der Mischungswärme zu bestimmen.

Bereits im Reagenzglasversuch kann man beim Mischen von Aldehyd und Alkohol eine erst nach einem anfänglichen Abkühlen auftretende Erwärmung feststellen, woraus folgt, daß der positiven Reaktionswärme $W$ sich anfänglich eine negative Mischungswärme $Q$ überlagert. Die genaue Verfolgung dieses Vorganges in unserem Präzisionscalorimeter ergab beim Herstellen einer Mischung, bei der auf 1 l Propanol etwa 0·1 Mol Propionaldehyd entfallen, bei 20° C

---

[1]) K. L. Wolf und W. Herold, Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 165 und 195. G. Volkert, Diss., Kiel 1932. G. Wiss, Diss., Kiel 1935. [2]) W. Herold und O. Grabowski, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 290. [3]) Beschreibung siehe H. Frahm und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 411 bis 419 und K. Merkel, Nova Acta Leopoldina **1940**.

das in Abb. 1 wiedergegebene Bild. Sollte dieser calorimetrische Befund einer Aufteilung in Mischungs- und Reaktionswärme dienen, so war Voraussetzung, daß der die Reaktion einleitende Mischungsvorgang kurz war gegenüber der Dauer der Reaktion und daß ferner die Wärmeleitung aus dem Inneren des Reaktionsgefäßes praktisch trägheitslos verläuft, so daß das Galvanometer momentan auf jede im Calorimeter auftretende Temperaturänderung anspricht. Nun ist der Mischungsvorgang, wie sich aus den Untersuchungen reiner

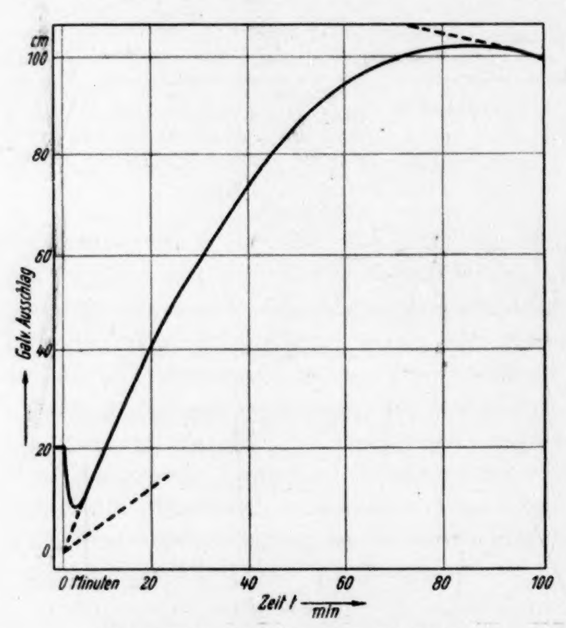



Abb. 1. Messung Nr. 1 der Tabelle 1.

Mischungsvorgänge in unserem Calorimeter ergibt, jeweils nach etwa 4 Minuten beendet, während ein merklicher Umsatz von Aldehyd und Alkohol nach Ausweis der früheren optischen Messungen sich bei den gewählten Aldehydkonzentrationen über etwa $1^1/_2$ Stunde erstreckt; genau die gleichen Verhältnisse ergeben sich aus der in Abb. 1 wiedergegebenen Calorimeterschleife, aus der hervorgeht, daß der Mischungsvorgang nach 16 Ableseeinheiten von je $^1/_4$ Minute, d. h. nach 4 Minuten, die Reaktion nach 95 Minuten für die calorimetrische Messung praktisch beendet ist. Die Trägheitslosigkeit des Galvanometerausschlages wurde durch elektrische Eichversuche

bestätigt. Sie konnte aber weiterhin ebenfalls aus dem der Bestimmung der Reaktionswärme dienenden Versuch wie folgt nachgewiesen werden: Wir zerlegen nach der in Abb. 2 gegebenen Art die Calorimeterschleife in die beiden auf die (negative) Mischungswärme und die (positive) Reaktionswärme entfallenden Teilschleifen. Nach Berücksichtigung von Vor- und Nachperiode, die sich in der Calorimeterschleife ebenfalls ausprägen, erhalten wir dann schließlich von dem auf die Reaktionswärme entfallenden Ast der Calorimeterschleife rückwärtsgehend die Zeitkurve der reduzierten Galvanometerausschläge, die dem alleinigen Vorgang der Halbacetalbildung entsprechen und ein Maß für die jeweilig noch vorhandene Konzentration an Aldehyd darstellen sollten[1]). Sei nun $c_0$ die Aldehydanfangskonzentration, $c_t$ die Aldehydkonzentration zur Zeit $t$ und $c_E$ die Konzentration, bei der (nach 95 Minuten) die Umsetzung so langsam verläuft, daß sie calorimetrisch nicht mehr weiter verfolgt werden kann, sei weiter $A_{max}$ der Gesamtausschlag des Galvanometers (in dem reduzierten Maß) und $A_t$ der Galvanometerausschlag zur Zeit $t$ (im gleichen Maß), so ist offenbar, da $A_t$ proportional der umgesetzten Aldehydmenge, d. h. da

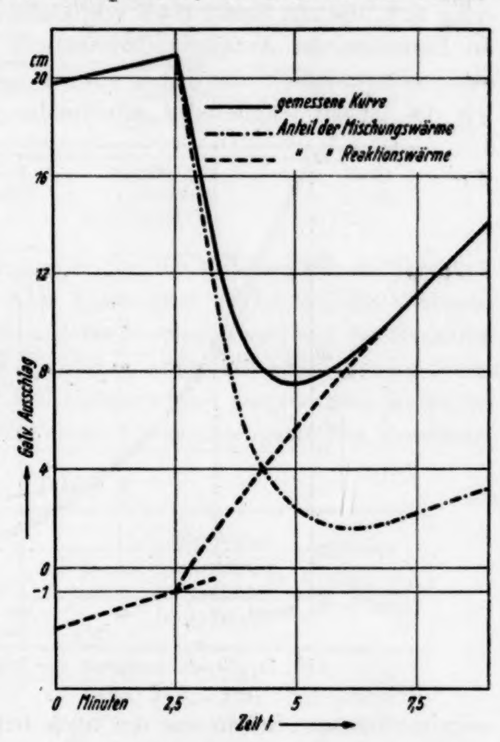



Abb. 2. Zerlegung der Calorimeterschleife der Abb. 1.

$$A_t \sim c_0 - c_t$$

und

$$A_{max} \sim c_0 - c_E$$

ist,

$$\frac{A_{max}}{A_t} = \frac{c_0 - c_E}{c_0 - c_t}.$$

[1]) Verwandt wurde die Messung Nr. 2 in Tabelle 1.

Nun ist, wie die optischen Messungen zeigen, nach 95 Minuten noch 17 % Aldehyd vorhanden[1]). Es ist also $c_E = 0{\cdot}17\,c_0$ und damit

$$\frac{A_{\max}}{A_t} = \frac{0{\cdot}83\,c_0}{c_0 - c_t}$$

oder

$$\frac{c_t}{c_0} = 1 - \frac{0{\cdot}83\,A_t}{A_{\max}}.$$

$c_t/c_0$, d. h. die zur Zeit $t$ noch vorhandene Aldehydmenge, gemessen an Einheiten der Anfangskonzentration, ist aber ein Maß der Umsatzgeschwindigkeit, die früher optisch bestimmt wurde. Vergleichen wir die (gewiß trägheitslos arbeitende) optische Methode mit der

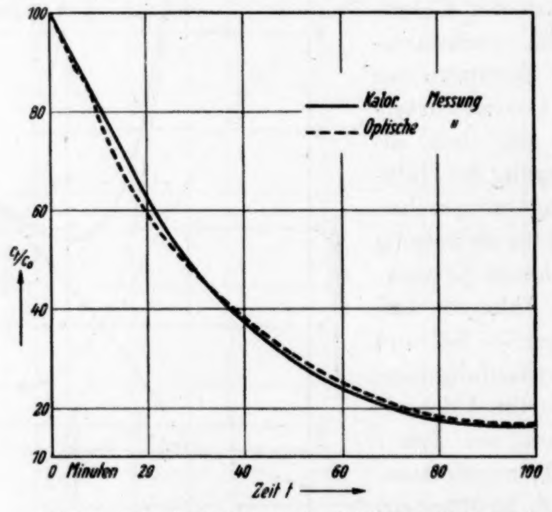



Abb. 3. Geschwindigkeit der Halbacetalbildung.

calorimetrischen, indem wir die nach beiden Verfahren gemessenen Geschwindigkeitskurven nebeneinander stellen, so zeigt sich zwischen beiden (siehe Abb. 3) eine Übereinstimmung, durch welche die hinreichende Trägheitslosigkeit des Galvanometers, wenn das nötig wäre, noch einmal bewiesen würde. Da diese indes anderweitig, wie gesagt, hinreichend feststeht, möge die Calorimeterkurve der Abb. 3 vielmehr

---

[1]) Den Gleichgewichtswert ergeben die optischen Messungen (siehe Wolf-Herold, loc. cit.). Er beträgt für Anfangskonzentrationen $c_0$ von 0·05 bis 2 Mol Aldehyd im Liter unabhängig von der Anfangskonzentration $0{\cdot}124\,c_0$ (siehe Herold-Grabowski, loc. cit.). Dieses Gleichgewicht wird aber erst nach etwa 1 Tag erreicht. Calorimetrisch kann es, da der Wärmeumsatz nach 95 Minuten zu klein wird, nicht mehr verfolgt werden.

als eine neue Messung der Geschwindigkeit der Halbacetalbildung angesehen werden.

Das Ergebnis von drei solchen, bei Zimmertemperatur für verschiedene Anfangskonzentrationen ausgeführten Bestimmungen zeigt

Tabelle 1.

| Molenbruch $c_0$ des Aldehyds | Anfangskonzentration $n_0$ an Aldehyd (Mol/l) | Verwandte Menge Aldehyd (in Mol) | Beobachtete Wärmemenge $q_b$ (in cal) |
|---|---|---|---|
| 0·007021 | 0·0943 | 0·004644 | + 25·50 |
| 0·01126 | 0·1528 | 0·005029 | + 27·74 |
| 0·08678 | 1·9 | 0·03477 | + 194·0 |

Tabelle 1. Werden nun (nach dem für die mittlere der in Tabelle 1 aufgeführten Messungen in Abb. 2 gezeigten Verfahren) die beobachteten Wärmemengen $q_b$ in die auf die Mischung und auf die Reaktion entfallenden Wärmemengen $q_{Mi}$ und $q_R$ aufgeteilt (siehe Spalte 2 von Tabelle 2) und jeweils auf 1 Mol gelösten bzw. umgesetzten Aldehyds bezogen, so ergeben sich die in Tabelle 2 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 2.

| Molenbruch $c_0$ des Aldehyds | $q_{Mi}$ (cal) | $q_R$ (cal) | Mischungswärme $Q_M$ (kcal/Mol Aldehyd) | Wärmetönung $Q_R$ (kcal/Mol) |
|---|---|---|---|---|
| 0·007021 | − 6·07 | + 31·57 | − 1·31 | + 8·19 |
| 0·01126 | − 6·54 | + 34·38 | − 1·30 | + 8·21 |
| 0·08678 | − 45·34 | + 239·2 | − 1·30 | + 8·29 |

Die Reaktionswärme der Reaktion

Propionaldehyd + Propanol → Halbacetal

beträgt also (bei 20° C) 8·2 ± 0·1 kcal/Mol, die Mischungswärme von Aldehyd mit Alkohol bei der gleichen Temperatur $1{\cdot}3_0$ kcal/Mol Aldehyd.

# Die elektrolytische Dissoziation der Citronensäure in Natriumchloridlösungen.

Von

**Birger Adell.**

(Eingegangen am 3. 6. 40.)

Es werden bei 18° C mit Hilfe von diffusionsfreien Ketten die drei Konzentrationskonstanten der Citronensäure in Natriumchloridlösungen von der Ionenstärke 0·1 bis 3·0 elektrometrisch bestimmt. Aus diesen Konstanten und den von BJERRUM und UNMACK[1]) in ähnlicher Weise ermittelten thermodynamischen Dissoziationskonstanten der Säure werden mehrere Aktivitätsfunktionen ihrer Ionen und undissoziierten Moleküle berechnet.

Die Bruttokonzentrationskonstanten $K'_c$, $K''_c$ und $K'''_c$ der Citronensäure $H_3A$ werden folgenderweise definiert:

$$K'_c = \frac{c_H \cdot c_{H_2A}}{c_{H_3A}}, \quad (1a) \qquad K''_c = \frac{c_H \cdot c_{HA}}{c_{H_2A}}, \quad (1b) \qquad K'''_c = \frac{c_H \cdot c_A}{c_{HA}}. \quad (1c)$$

$c_H$, $c_A$ und $c_{H_3A}$ sind die Konzentrationen der Wasserstoffionen, der dreiwertigen Säureanionen und der undissoziierten Säuremoleküle; $c_{H_2A}$ bezeichnet aber die Summe der Konzentrationen der beiden Arten von einwertigen Säureanionen und $c_{HA}$ die analoge Summe der zweiwertigen.

Die entsprechenden thermodynamischen Bruttodissoziationskonstanten $K'_a$, $K''_a$ und $K'''_a$ stehen mit den Bruttokonzentrationskonstanten in folgendem Zusammenhang:

$$K'_a = K'_c \cdot \varphi', \quad (2a) \qquad K''_a = K''_c \cdot \varphi'', \quad (2b) \qquad K'''_a = K'''_c \cdot \varphi''', \quad (2c)$$

wo

$$\varphi' = \frac{f_H \cdot f_{H_2A}}{f_{H_3A}}, \quad (3a) \qquad \varphi'' = \frac{f_H \cdot f_{HA}}{f_{H_2A}}, \quad (3b) \qquad \varphi''' = \frac{f_H \cdot f_A}{f_{HA}}. \quad (3c)$$

Mit $f_X$ wird der Aktivitätskoeffizient der Ionen- oder Molekülart $X$ bezeichnet. Er bezieht sich hier immer auf die Konzentration $c_X$, in Mol pro Liter Lösung ausgedrückt. Der negative Logarithmus einer Größe $N$ wird wie gewöhnlich $pN$ geschrieben, und der Einfluß des Natriumchlorides auf die Dissoziation der Citronensäure wird in erster Linie mittels der Aktivitätsfunktionen $p\varphi'$, $p\varphi''$ und $p\varphi'''$ untersucht werden.

---

1) N. BJERRUM und A. UNMACK, Danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 9 (1929) 1.

Zur Ermittlung der Werte dieser Funktionen muß man erstens die Bruttokonzentrationskonstanten bestimmen, zweitens müssen die thermodynamischen Dissoziationskonstanten durch Extrapolation zur Ionenstärke Null erhalten werden.

Die ersteren ließen sich bei konstanter Ionenstärke aus den Wasserstoffionenkonzentrationen $c_1$, $c_2$ und $c_3$ von Pufferlösungen folgender allgemeinen Zusammensetzung berechnen:

$$\left.\begin{array}{l} 0{\cdot}03003 \text{ mol. } H_3A \\ 0{\cdot}01500 \text{ mol. } NaOH \\ (C - 0{\cdot}0156) \text{ mol. } NaCl \end{array}\right\} \quad (4\,a) \qquad \left.\begin{array}{l} 0{\cdot}02013 \text{ mol. } H_3A \\ 0{\cdot}03000 \text{ mol. } NaOH \\ (C - 0{\cdot}0410) \text{ mol. } NaCl \end{array}\right\} \quad (4\,b)$$

$$\left.\begin{array}{l} 0{\cdot}02013 \text{ mol. } H_3A \\ 0{\cdot}0500 \text{ mol. } NaOH \\ (C - 0{\cdot}0900) \text{ mol. } NaCl \end{array}\right\} \quad (4\,c)$$

$C$ nimmt Werte zwischen 0·1 und 3·0 an, und die Natriumchloridkonzentrationen wurden mit Anwendung der von Bjerrum und Unmack für Ionenstärken $\leqq$ 0·1 ermittelten Bruttokonzentrationskonstanten der Citronensäure so abgeschätzt, daß bei einem gegebenen $C$-Wert die Ionenstärken der drei Pufferlösungen so nahe wie möglich übereinstimmen.

Man hat dann[1]):

$$(f_1 - 1) c_1^2 K_c' + (f_1 - 2) c_1 K_c' K_c'' + (f_1 - 3) K_c' K_c'' K_c''' = -f_1 c_1^3, \quad (5\,a)$$

$$(f_2 - 1) c_2^2 K_c' + (f_2 - 2) c_2 K_c' K_c'' + (f_2 - 3) K_c' K_c'' K_c''' = -f_2 c_2^3, \quad (5\,b)$$

$$(f_3 - 1) c_3^2 K_c' + (f_3 - 2) c_3 K_c' K_c'' + (f_3 - 3) K_c' K_c'' K_c''' = -f_3 c_3^3, \quad (5\,c)$$

wo

$$f_1 = \frac{0{\cdot}01500 + c_1}{0{\cdot}03003}, \; (6\,a) \qquad f_2 = \frac{0{\cdot}03000 + c_2}{0{\cdot}02013}, \; (6\,b) \qquad f_3 = \frac{0{\cdot}0500 + c_3}{0{\cdot}02013}. \; (6\,c)$$

Die obigen Gleichungen geben in erster Linie die drei Größen $K_c'$, $K_c' K_c''$ und $K_c' K_c'' K_c'''$. Bei der Eliminierung der Unbekannten ist es notwendig, den Gang der Berechnungen so zu wählen, daß die entstehenden, neuen Koeffizienten mit möglichst kleinen Fehlern behaftet werden und besonders nicht als kleine Differenzen großer Zahlen herauskommen.

Überschlagsrechnungen zeigten nun, daß unter den hier vorhandenen Umständen, wo $c_1 : c_2$ zwischen 16·5 und 25·8 liegt und $c_2 : c_3$ Werte zwischen 12·0 und 26·0 annimmt, die obigen Bedingungen gut erfüllt werden, falls man zur Berechnung von $K_c'$ das Produkt $K_c' K_c'' K_c'''$ durch Kombination der Gleichungen (5a) und (5c) einer-

[1]) Vgl. Bjerrum und Unmack, loc. cit. S. 161.

seits wie (5b) und (5c) andererseits eliminiert und dann zur Eliminierung von $K'_c K''_c$ die neu herauskommenden Gleichungen (5a—c) und (5b—c) benutzt. Durch Einsetzen des resultierenden $K'_c$-Wertes in die Gleichung (5b—c) kann $K'_c K''_c$ am besten berechnet werden und gibt mit $K'_c$ in die Gleichung (5c) eingesetzt den sichersten Wert von $K'_c K''_c K'''_c$.

Die Wasserstoffionenkonzentrationen der Pufferlösungen (4a) bis (4c) wurden aus den elektromotorischen Kräften bei 18° C folgender überführungsfreien Ketten berechnet:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Pt^+$ | Chinhydron<br>Pufferlösung | Pufferlösung | $AgCl$ (fest)<br>Pufferlösung | $Ag^-$. | (7) |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Pt^+$ | Chinhydron<br>0·01001 mol. $HCl$<br>$(C - 0·01001)$ mol. $NaCl$ | 0·01001 mol. $HCl$<br>$(C - 0·01001)$ mol. $NaCl$ | $AgCl$ (fest)<br>0·01001 mol. $HCl$<br>$(C - 0·01001)$ mol. $NaCl$ | $Ag^-$. | (8) |

In der letzteren Kette hatte $C$ denselben Wert wie in der fraglichen Pufferlösung. Werden die elektromotorischen Kräfte der Ketten (7) und (8), in Volt ausgedrückt, mit $E_p$ und $E_s$ bezeichnet, so gilt:

$$E_p - E_s = 0·0577 \cdot \log \frac{c_H \cdot c_{Cl}}{0·01001 \cdot C}. \tag{9}$$

$c_H$ und $c_{Cl}$ ist die gesuchte Wasserstoffionenkonzentration bzw. die bekannte Chlorionenkonzentration der untersuchten Pufferlösung. Die Salzsäure und das Natriumchlorid werden als vollständig dissoziiert betrachtet.

Da sehr sorgfältige elektrometrische Bestimmungen der thermodynamischen Dissoziationskonstanten der Citronensäure von Bjerrum und Unmack veröffentlicht sind, wurden die von ihnen gegebenen Werte $pK'_a = 3·087$, $pK''_a = 4·769$ und $pK'''_a = 6·398$ hier zur Berechnung von $p\varphi'$, $p\varphi''$ und $p\varphi'''$ nach den Gleichungen (2a) bis (2c) benutzt. Dies ist um so mehr berechtigt, als die bei $C = 0·1$ von den erwähnten Verfassern gefundenen Konzentrationskonstanten der Säure mit denjenigen dieser Arbeit gut übereinstimmen (vgl. unten S. 71).

Das verwendete Natriumchloridpräparat war Kahlbaum, zur Analyse (Bromionen nicht erkennbar) und die Citronensäure Mercks Acidum citricum, nach Sörensen. Die letztere wurde nach den Angaben von Sörensen[1]) auf ihre Reinheit geprüft. Zur Bereitung der meisten Pufferlösungen wurde destilliertes, ausgekochtes Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit 1·0 bis $1·5 \cdot 10^{-6}$ $Ohm^{-1} \cdot cm^{-1}$

[1]) S. P. L. Sörensen, C. R. Trav. Lab. Carlsberg (1) 8 (1909) 33.

benutzt. Für die tertiären Pufferlösungen kam aber nochmals umdestilliertes Wasser mit der spezifischen Leitfähigkeit $0{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ zur Verwendung.

Praktisch wurden die Potentialmessungen ganz nach der von LARSSON und ADELL[1]) verwendeten Methode ausgeführt. Die Versuchstemperatur war 18° ± 0·02° C, und die Silber—Silberchloridelektroden waren nach BROWN[2]) hergestellt. Die elektromotorische Kraft jeder der vier Halbelemente der Ketten (7) und (8) wurde für sich gegen eine 3·5 mol. Kaliumchlorid-Kalomelelektrode mit einer 3·5 mol. Kaliumchloridlösung als Zwischenlösung gemessen. Es wurde weiter in mehreren Fällen gezeigt, daß die als Differenzen hervorgehenden $E_p$- und $E_s$-Werte mit den direkt gemessenen gut übereinstimmten. Diese Differenzen ließen sich durchgehend auf 0·2 bis 0·3 mV reproduzieren.

In der Tabelle 1 sind die gemessenen Potentialwerte, in Tabelle 2 und 3 die aus diesen berechneten negativen Logarithmen der Bruttokonzentrationskonstanten und der $\varphi$-Funktionen zusammengestellt.

Die in der ersten Kolumne der Tabellen 2 und 3 verzeichneten Ionenstärken $\mu$ sind je für sich Mittelwerte der Ionenstärken der drei

Tabelle 1.
Die gefundenen Potentialwerte, in Millivolt ausgedrückt.

| $C$ | $E_p$ in Pufferlösungen nach (4a) | (4b) | (4c) | $E_s$ |
|---|---|---|---|---|
| 0·1000 | 234·6 | 144·2 | 17·2 | 293·2 |
| 0·2000 | 254·8 | 173·1 | 87·0 | 308·0 |
| 0·500 | 280·7 | 205·4 | 132·1 | 329·2 |
| 1·000 | 300·6 | 227·8 | 160·2 | 347·3 |
| 1·500 | 313·5 | 242·3 | 176·8 | 360·4 |
| 2·000 | 323·2 | 252·5 | 188·0 | 371·1 |
| 2·500 | 330·9 | 260·3 | 196·8 | 381·3 |
| 3·000 | 337·8 | 267·4 | 204·7 | 390·5 |

Tabelle 2.
Die negativen Logarithmen der Bruttokonzentrationskonstanten.

| Ionenstärke | $pK'_c$ | $pK''_c$ | $pK'''_c$ |
|---|---|---|---|
| 0·100 | 2·924 | 4·367 | 5·762 |
| 0·200 | 2·867 | 4·258 | 5·537 |
| 0·501 | 2·804 | 4·137 | 5·278 |
| 1·00 | 2·778 | 4·092 | 5·135 |
| 1·50 | 2·788 | 4·077 | 5·082 |
| 2·00 | 2·811 | 4·091 | 5·077 |
| 2·50 | 2·857 | 4·139 | 5·101 |
| 3·00 | 2·910 | 4·178 | 5·124 |

[1]) E. LARSSON und B. ADELL, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 352.
[2]) A. S. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 646.

Tabelle 3.

Die aus den Bruttokonzentrationskonstanten berechneten $p\varphi$-Werte.

| Ionenstärke | $p\varphi'$ | $p\varphi''$ | $p\varphi'''$ |
|---|---|---|---|
| 0·100 | 0·163 | 0·402 | 0·636 |
| 0·200 | 0·220 | 0·511 | 0·861 |
| 0·501 | 0·283 | 0·632 | 1·120 |
| 1·00 | 0·309 | 0·677 | 1·263 |
| 1·50 | 0·299 | 0·692 | 1·316 |
| 2·00 | 0·276 | 0·678 | 1·321 |
| 2·50 | 0·230 | 0·630 | 1·297 |
| 3·00 | 0·177 | 0·591 | 1·274 |

zusammengehörigen Pufferlösungen. Diese letzteren $\mu$-Werte wurden nach der Formel[1])

$$2\mu = 2c_{NaCl} + c_{NaOH} + c_H + c_{Ci} \cdot \frac{\dfrac{K'_c}{c_H} + 4\dfrac{K'_c K''_c}{c_H^2} + 9\dfrac{K'_c K''_c K'''_c}{c_H^3}}{1 + \dfrac{K'_c}{c_H} + \dfrac{K'_c K''_c}{c_H^2} + \dfrac{K'_c K''_c K'''_c}{c_H^3}} \tag{10}$$

berechnet und weichen höchstens um zwei Einheiten der dritten Dezimalstelle vom Mittelwert ab. Unter $c_{NaCl}$, $c_{NaOH}$ und $c_{Ci}$ werden hierbei die stöchiometrischen Konzentrationen von Natriumchlorid, Natriumhydroxyd und Citronensäure in der fraglichen Pufferlösung verstanden.

Bei gegebener Ionenstärke werden die drei Konzentrationskonstanten der Säure mit Hilfe der Gleichungen (5a) bis (5c) als ziemlich komplizierte Funktionen der Wasserstoffionenkonzentrationen $c_1$, $c_2$ und $c_3$ ausgedrückt. Die mittleren Fehler dieser letzteren, direkt bestimmten Größen sollen $dc_1$, $dc_2$ und $dc_3$ geschrieben werden. Der mittlere Fehler $dK'_c$ von $K'_c$ z. B. kann dann wie bekannt nach der Formel

$$(dK'_c)^2 = (dc_1)^2 \cdot \left(\frac{\partial K'_c}{\partial c_1}\right)^2 + (dc_2)^2 \cdot \left(\frac{\partial K'_c}{\partial c_2}\right)^2 + (dc_3)^2 \cdot \left(\frac{\partial K'_c}{\partial c_3}\right)^2 \tag{11}$$

ermittelt werden. Diese läßt sich weiter zum Berechnen der mittleren relativen Fehler $dK'_c/K'_c$ aus den mittleren relativen Fehlern $dc_1/c_1$, $dc_2/c_2$ und $dc_3/c_3$ folgenderweise umformen:

$$\left(\frac{dK'_c}{K'_c}\right)^2 = \left(\frac{dc_1}{c_1}\right)^2 \cdot \left(\frac{c_1}{K'_c} \cdot \frac{\partial K'_c}{\partial c_1}\right)^2 + \left(\frac{dc_2}{c_2}\right)^2 \cdot \left(\frac{c_2}{K'_c} \cdot \frac{\partial K'_c}{\partial c_2}\right)^2 + \left(\frac{dc_3}{c_3}\right)^2 \cdot \left(\frac{c_3}{K'_c} \cdot \frac{\partial K'_c}{\partial c_3}\right)^2. \tag{12}$$

Da es an zuverlässigen Anhaltspunkten zum Unterscheiden dieser drei relativen Unsicherheiten fehlt, will ich sie alle annähernd gleich $dc/c$ setzen, und man erhält:

$$\left(\frac{dK'_c}{K'_c}\right)^2 = \left(\frac{dc}{c}\right)^2 \cdot \left[\left(\frac{c_1}{K'_c} \cdot \frac{\partial K'_c}{\partial c_1}\right)^2 + \left(\frac{c_2}{K'_c} \cdot \frac{\partial K'_c}{\partial c_2}\right)^2 + \left(\frac{c_3}{K'_c} \cdot \frac{\partial K'_c}{\partial c_3}\right)^2\right]. \tag{13}$$

Rein potentiometrisch ist ein relativer mittlerer Fehler $dc/c$ von etwa 0·8% zu erwarten. Dazu kommen noch Fehler, die von Verunreinigungen des Versuchs-

[1]) Vgl. Bjerrum und Unmack, loc. cit., S. 162.

materials herrühren, Fehler bei der Bereitung der Pufferlösungen usw. $dc/c$ kann deshalb ziemlich sicher gleich 1% gesetzt werden. Dann geben die Formeln vom Typus (13) folgende relative mittlere Fehler der Konzentrationskonstanten (Tabelle 4).

Tabelle 4. Relative mittlere Fehler der Konzentrationskonstanten.

| Ionenstärke | $\frac{dK'_c}{K'_c}$ | $\frac{dK''_c}{K''_c}$ | $\frac{dK'''_c}{K'''_c}$ | $\log\left(1+\frac{dK'_c}{K'_c}\right)$ | $\log\left(1+\frac{dK''_c}{K''_c}\right)$ | $\log\left(1+\frac{dK'''_c}{K'''_c}\right)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0·1 | 1·1 % | 1·2 % | 1·1 % | 0·005 | 0·005 | 0·005 |
| 3·0 | 1·5 % | 1·6 % | 1·7 % | 0·006 | 0·007 | 0·007 |

Diese berechneten Fehler stimmen mit den von ADELL[1]) für $pK'_c$ und $pK''_c$ symmetrischer Dicarbonsäuren empirisch gefundenen Werte 0·005 und 0·007 gut überein. Den benutzten $pK'_a$-, $pK''_a$- und $pK'''_a$-Werten dürften wohl mittlere Fehler von etwa 0·010, 0·015 und 0·015 zuzuschreiben sein. Diese letzteren geben mit den für $pK'_c$, $pK''_c$ und $pK'''_c$ bei $\mu$ gleich 3·0 berechneten Fehlern zusammen für $p\varphi'$, $p\varphi''$ und $p\varphi'''$ die mittleren Fehler 0·012, 0·017 und 0·017.

BJERRUM und UNMACK geben zur Berechnung der Konzentrationskonstanten der Citronensäure Interpolationsformeln an, in denen die negativen Logarithmen dieser Konstanten als Funktionen von der Ionennormalität $c$ der Lösung ausgedrückt werden. Sie gelten bis zu $c = 0·1$.

Die verdünntesten primären, sekundären und tertiären Pufferlösungen dieser Arbeit, alle mit der Ionenstärke $\mu = 0·1$, haben die Ionennormalität $c = 0·100$ bzw. 0·089 und 0·060. Das gibt nach den erwähnten Interpolationsformeln die Werte der Tabelle 5.

Tabelle 5. $pK_c$-Werte der Citronensäure bei der Ionenstärke 0·1.

| Autoren | $pK'_c$ | $pK''_c$ | $pK'''_c$ |
|---|---|---|---|
| BJERRUM und UNMACK | 2·910 | 4·363 | 5·776 |
| ADELL. . . . . . . . | 2·924 | 4·367 | 5·762 |

Die Übereinstimmung der beiden Wertereihen muß als gut betrachtet werden.

KOLTHOFF und BOSCH[2]) haben für Citronensäure in mehreren Salzlösungen mit $\mu \leqq$ etwa 0·5 bei 18° C die negativen Logarithmen der unvollständigen Dissoziationskonstanten, d. h. die Funktionen

$$pK'_{ac} = p\,\frac{a_H \cdot c_{H_3A}}{c_{H_3A}}, \quad (14\,a) \qquad pK''_{ac} = p\,\frac{a_A \cdot c_{HA}}{c_{H_2A}}, \quad (14\,b)$$

$$pK'''_{ac} = p\,\frac{a_H \cdot c_A}{c_{HA}}, \quad (14\,c)$$

[1]) B. ADELL, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 161. [2]) I. M. KOLTHOFF und W. BOSCH, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47** (1928) 558.

wie auch die entsprechenden Logarithmen der thermodynamischen Dissoziationskonstanten elektrometrisch bestimmt. Durch Zusammenstellung dieser Größen mit den von denselben Autoren in einer früheren Arbeit[1]) auf analoge Weise und in denselben Salzlösungen ermittelten $pf_H$-Werte wird es möglich, die $pK_c$- und $p\varphi$-Werte der Säure zu berechnen und sie mit denjenigen dieser Arbeit zu vergleichen (Tabelle 6).

Für die in dieser Tabelle verzeichneten Ionenstärken wurden die $pf_H$-Werte von Kolthoff und Bosch wie die $pK_c$-Werte dieser Arbeit graphisch ermittelt.

Tabelle 6. Vergleich zwischen den $pK_c$- und $p\varphi$-Werten dieser Arbeit und denjenigen von Kolthoff und Bosch.

A. Primäre, natriumchloridhaltige Pufferlösungen.

| | Ionenstärke | 0·106 | 0·257 | 0·507 |
|---|---|---|---|---|
| $pK_c'$ | nach Kolthoff und Bosch | 2·837 | 2·824 | 2·784 |
| $pK_c'$ | nach Adell . . . . . . . | 2·913 | 2·850 | 2·802 |
| $p\varphi'$ | nach Kolthoff und Bosch | 0·238 | 0·251 | 0·291 |
| $p\varphi'$ | nach Adell . . . . . . . | 0·174 | 0·237 | 0·285 |

B. Sekundäre, natriumchloridhaltige Pufferlösungen.

| | Ionenstärke | 0·113 | 0·263 | 0·513 |
|---|---|---|---|---|
| $pK_c''$ | nach Kolthoff und Bosch | 4·306 | 4·204 | 4·098 |
| $pK_c''$ | nach Adell . . . . . . . | 4·345 | 4·220 | 4·133 |
| $p\varphi''$ | nach Kolthoff und Bosch | 0·446 | 0·550 | 0·654 |
| $p\varphi''$ | nach Adell . . . . . . . | 0·424 | 0·549 | 0·636 |

C. Tertiäre, natriumchloridhaltige Pufferlösungen.

| | Ionenstärke | 0·118 | 0·268 | 0·518 |
|---|---|---|---|---|
| $pK_c'''$ | nach Kolthoff und Bosch | 5·664 | 5·480 | 5·302 |
| $pK_c'''$ | nach Adell . . . . . . . | 5·711 | 5·452 | 5·279 |
| $p\varphi'''$ | nach Kolthoff und Bosch | 0·743 | 0·927 | 1·105 |
| $p\varphi'''$ | nach Adell . . . . . . . | 0·687 | 0·946 | 1·119 |

Mit Rücksicht darauf und auf die von Kolthoff und Bosch zur Berechnung von den Quotienten $c_{H_2A}/c_{H_3A}$, $c_{HA}/c_{H_2A}$ und $c_A/c_{HA}$ benutzte approximative Methode kann bei den Ionenstärken 0·26 und

[1]) I. M. Kolthoff und W. Bosch, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46** (1927) 430.

0·51 die Übereinstimmung der $pK_c$- und besonders der $p\varphi$-Werte als gut angesehen werden. Bei der Ionenstärke 0·11 kommen dagegen erhebliche Differenzen zum Vorschein. Teilweise können sie wohl einen Erklärungsgrund darin haben, daß bei gegebener Ionenstärke die Konzentrationen der Pufferkomponenten in den von KOLTHOFF und BOSCH untersuchten Lösungen viel kleiner als in denjenigen dieser Arbeit, wie in denen von BJERRUM und UNMACK, sind. Dadurch kommt bei den kleinen Ionenstärken ein nicht unbedeutender Unterschied im Ionenmedium zustande.

Ein näheres Studium der Tabellen 2 und 3 zeigt erstens, daß alle drei Konzentrationskonstanten der Citronensäure und damit auch ihre $p\varphi$-Werte beim Natriumchloridzusatz anfangs steigen, durch ein Maximum laufen und dann wieder abnehmen. Man findet graphisch, daß dies Maximum für die erste Konzentrationskonstante bei der Ionenstärke $\mu \simeq 1·0$, für die zweite bei $\mu \simeq 1·5$ und für die dritte bei $\mu \simeq 2·0$ liegt. Es ist im ersten Falle am schärfsten ausgeprägt. Die maximalen $K_c'$-, $K_c''$- und $K_c'''$-Werte sind bzw. 2·0-, 4·9- und 21mal größer als die entsprechenden $K_a$-Werte. Überhaupt gilt, daß die durch die $p\varphi$-Werte ausgedrückte dissoziationserhöhende Wirkung des Natriumchlorides bei jeder Ionenstärke in der Reihe $p\varphi' < p\varphi'' < p\varphi'''$ sehr stark zunimmt. Beachtenswert ist, daß die dritte Dissoziationskonstante schon bei der ziemlich geringen Natriumchloridkonzentration 0·5 Mol pro Liter um eine Zehnerpotenz erhöht ist.

Die Citronensäure gibt bei ihrer ersten Dissoziation zwei isomere einwertige Anionen. Die Formel des unsymmetrischen Ions

$$HOOC\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C(OH)}}\cdot CH_2\cdot COO^-$$

und die des symmetrischen

$$HOOC\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle COO^-}{\underset{|}{C(OH)}}\cdot CH_2\cdot COOH$$

seien kurz $(H_2A)_{us}$ und $(H_2A)_s$ geschrieben. Weiter können die Formeln der bei der zweiten Dissoziation entstehenden Anionen

$$HOOC\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle COO^-}{\underset{|}{C(OH)}}\cdot CH_2\cdot COO^- \quad \text{und} \quad {}^-OOC\cdot CH_2\cdot \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C(OH)}}\cdot CH_2\cdot COO^-$$

entsprechend $(HA)_{us}$ und $(HA)_s$ abgekürzt werden.

Die erste Dissoziation wird somit in zwei Teilvorgänge zerlegt, die durch die Teilkonzentrationskonstanten

$$(K'_c)_{us} = \frac{c_H \cdot (c_{H_2A})_{us}}{c_{H_3A}} \quad (15\,a) \qquad \text{und} \qquad (K'_c)_s = \frac{c_H \cdot (c_{H_2A})_s}{c_{H_3A}} \quad (15\,b)$$

charakterisiert sind. Sie stehen mit der Bruttokonzentrationskonstante

$$K'_c = \frac{c_H \cdot [(c_{H_2A})_{us} + (c_{H_2A})_s]}{c_{H_3A}} \tag{16}$$

in dem Zusammenhang

$$K'_c = (K'_c)_{us} + (K'_c)_s. \tag{17}$$

Die zweite Dissoziation geht in drei Teilvorgängen vor, und die entsprechenden Teilkonzentrationskonstanten sind:

$$(K''_c)^{us}_{us} = \frac{c_H \cdot (c_{HA})_{us}}{(c_{H_2A})_{us}}, \quad (18\,a) \qquad (K''_c)^{s}_{us} = \frac{c_H \cdot (c_{HA})_s}{(c_{H_2A})_{us}}, \quad (18\,b)$$

$$(K''_c)^{us}_{s} = \frac{c_H \cdot (c_{HA})_{us}}{(c_{H_2A})_s}. \quad (18\,c)$$

Hier ist die Bruttokonstante

$$K''_c = \frac{c_H \cdot [(c_{HA})_{us} + (c_{HA})_s]}{(c_{H_2A})_{us} + (c_{H_2A})_s}, \tag{19}$$

und man findet durch rein mathematische Überlegungen[1])

$$K'_c \cdot K''_c = 0{\cdot}5 \cdot (K'_c)_{us} \cdot (K''_c)^{us}_{us} + (K'_c)_{us} \cdot (K''_c)^{s}_{us} + 0{\cdot}5 \cdot (K'_c)_s \cdot (K''_c)^{us}_{s}. \tag{20}$$

Bei der dritten Dissoziation schließlich sind die Teilkonzentrationskonstanten

$$(K'''_c)_{us} = \frac{c_H \cdot c_A}{(c_{HA})_{us}} \quad (21\,a) \qquad \text{bzw.} \qquad (K'''_c)_s = \frac{c_H \cdot c_A}{(c_{HA})_s} \quad (21\,b)$$

und die Bruttokonstante

$$K'''_c = \frac{c_H \cdot c_A}{(c_{HA})_{us} + (c_{HA})_s}. \tag{22}$$

Sie geben unmittelbar den Zusammenhang

$$\frac{1}{K'''_c} = \frac{1}{(K'''_c)_{us}} + \frac{1}{(K'''_c)_s}. \tag{23}$$

Alle Gleichungen (15) bis (23) gelten für ein willkürliches, festgelegtes Ionenmedium, somit auch für eine ideale Lösung mit der Ionenstärke Null, d. h. sie gelten auch für die entsprechenden thermodynamischen Brutto- und Teilkonstanten, falls die Konzentrationen mit Aktivitäten vertauscht werden.

Durch Zusammenhänge, die den Gleichungen (2a) bis (2c) ganz analog sind, lassen sich neue $\varphi$-Funktionen definieren, wie z. B.

$$(K'_a)_{us} = (K'_c)_{us} \cdot \varphi'_{us} = (K'_c)_{us} \cdot \frac{f_H \cdot (f_{H_2A})_{us}}{f_{H_3A}} \tag{24}$$

und

$$(K''_a)^{us}_{us} = (K''_c)^{us}_{us} \cdot (\varphi'')^{us}_{us} = (K''_c)^{us}_{us} \cdot \frac{f_H \cdot (f_{HA})_{us}}{(f_{H_2A})_{us}}. \tag{25}$$

---

[1]) Vgl. N. Bjerrum, Z. physik. Chem. **106** (1923) 219.

Die Gleichung (17) kann dann folgenderweise geschrieben werden:

$$\frac{K'_a}{\varphi'} = \frac{(K'_a)_{us}}{\varphi'_{us}} + \frac{(K'_a)_s}{\varphi'_s} \tag{26}$$

oder, da $K'_a = (K'_a)_{us} + (K'_a)_s$

$$\frac{1}{\varphi'} = \frac{(K'_a)_{us}}{(K'_a)_{us} + (K'_a)_s} \cdot \frac{1}{\varphi'_{us}} + \frac{(K'_a)_s}{(K'_a)_{us} + (K'_a)_s} \cdot \frac{1}{\varphi'_s}. \tag{27}$$

Der Kürze wegen sollen die Brüche $(K'_a)_{us}/K'_a$ und $(K'_a)_s/K'_a$ gleich $\alpha'_{us}$ und $\alpha'_s$ gesetzt werden. Das gibt

$$\frac{1}{\varphi'} = \alpha'_{us} \cdot \frac{1}{\varphi'_{us}} + \alpha'_s \cdot \frac{1}{\varphi'_s}, \tag{27'}$$

wo $\alpha'_{us} + \alpha'_s = 1.$

Durch entsprechende Rechnungen erhält man aus Gleichung (20):

$$\frac{1}{\varphi'\varphi''} = \frac{0{\cdot}5 \cdot \alpha'_{us} \cdot (K''_a)^{us}_{us} \cdot \frac{1}{\varphi'_{us}} \cdot \frac{1}{(\varphi'')^{us}_{us}} + \alpha'_{us} \cdot (K''_a)^s_{us} \cdot \frac{1}{\varphi'_{us}} \cdot \frac{1}{(\varphi'')^s_{us}} + 0{\cdot}5 \cdot \alpha'_s \cdot (K''_a)^{us}_s \cdot \frac{1}{\varphi'_s} \cdot \frac{1}{(\varphi'')^{us}_s}}{0{\cdot}5 \cdot \alpha'_{us} \cdot (K''_a)^{us}_{us} + \alpha'_{us} \cdot (K''_a)^s_{us} + 0{\cdot}5 \cdot \alpha'_s \cdot (K''_a)^{us}_s} \tag{28}$$

und aus Gleichung (23):

$$\varphi''' = \frac{(K'''_a)_s}{(K'''_a)_s + (K'''_a)_{us}} \cdot \varphi'''_{us} + \frac{(K'''_a)_{us}}{(K'''_a)_s + (K'''_a)_{us}} \cdot \varphi'''_s. \tag{29}$$

Aus den Gleichungen (27) bis (29) folgt nun, daß in einem gegebenen Ionenmedium der $1/\varphi'$-Wert zwischen dem größten und dem kleinsten der beiden Einzelwerte $1/\varphi'_{us}$ und $1/\varphi'_s$ liegen muß. Entsprechendes gilt für $1/\varphi' \cdot 1/\varphi''$ im Verhältnis zu den drei Produkten $1/\varphi'_{us} \cdot 1/(\varphi'')^{us}_{us}$, $1/\varphi'_{us} \cdot 1/(\varphi'')^s_{us}$ und $1/\varphi'_s \cdot 1/(\varphi'')^{us}_s$ wie für $\varphi'''$ im Verhältnis zu den $\varphi'''_{us}$- und $\varphi'''_s$-Werten.

Die Voraussetzungen für eine, wenn auch nur annähernde Berechnung dieser oberen und unteren Grenze der experimentell bestimmbaren $\varphi$-Funktionen sind bei der ersten Dissoziationsstufe weniger ungünstig als bei den übrigen. Man könnte nämlich annehmen, daß der von einem in eine Fettsäure eingeführten polaren Substituenten ausgeübte Einfluß auf den durch $\log 1/\varphi$ oder $p\varphi$ ausgedrückte Salzeffekt annähernd additiv sei.

Mit Rücksicht auf den Teildissoziationsprozeß

$$HOOC \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C(OH)}} \cdot CH_2 \cdot COOH \rightleftarrows HOOC \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C(OH)}} \cdot CH_2 \cdot COO^- + H^+ \tag{30}$$

kann man die Citronensäure als eine mit einer $\beta$-Hydroxyl-, einer $\beta$-Carboxyl- und einer $\gamma$-Carboxylgruppe substituierten Buttersäure

betrachten. LARSSON[1]) hat bei drei Säurepaaren die $p\varphi$-steigernde Wirkung einer $\beta$-Oxygruppe für natriumchloridhaltige Lösungen bestimmt. Die Mittelwerte seiner Wertereihen sind auf der ersten Zeile der Tabelle 7 verzeichnet. Diese Tabelle gibt auch die entsprechenden Größen für die $\beta$- und $\gamma$-Substitution einer Carboxylgruppe. Sie wurden als Differenzen $p\varphi' - p\varphi_n$ errechnet, wo $p\varphi_n$ für die $p\varphi$-Werte einer normalen Fettsäure steht und für $p\varphi'$ die Werte bei der ersten Dissoziation der Bernsteinsäure bzw. Glutarsäure benutzt wurden. Die ersteren sind der erwähnten Arbeit von LARSSON, die letzteren einer Arbeit von ADELL[2]) entnommen. Bei jeder Ionenstärke wurde dann der $p\varphi'_{us}$-Wert der Citronensäure durch Addition von dem $p\varphi_n$-Wert und den Substitutionszuschlägen ermittelt.

Tabelle 7.
Berechnung der $1/\varphi'_{us}$-Werte der Citronensäure in $NaCl$-Lösungen.

| Ionenstärke | 0·50 | 1·00 | 1·50 | 2·00 | 2·50 | 3·00 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p\varphi$-Zuschlag der $\beta$-Oxygruppe . . | 0·004 | 0·004 | 0·017 | 0·023 | 0·030 | 0·037 |
| $p\varphi$-Zuschlag der $\beta$-Carboxylgruppe | 0·010 | 0·023 | 0·043 | 0·057 | 0·087 | 0·105 |
| $p\varphi$-Zuschlag der $\gamma$-Carboxylgruppe | — 0·011 | 0·000 | 0·007 | 0·010 | 0·018 | 0·023 |
| $p\varphi$ normaler Fettsäuren . . . . . | 0·256 | 0·236 | 0·184 | 0·114 | 0·032 | — 0·059 |
| $p\varphi'_{us}$ der Citronensäure . . . . . | 0·259 | 0·263 | 0·251 | 0·204 | 0·167 | 0·106 |
| $1/\varphi'_{us}$ der Citronensäure . . . . . | 1·82 | 1·83 | 1·78 | 1·60 | 1·47 | 1·28 |

Bei der Entstehung der symmetrischen einwertigen Anionen nach der Gleichung

$$HOOC \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{C(OH)}} \cdot CH_2 \cdot COOH \rightleftarrows HOOC \cdot CH_2 \cdot \underset{\displaystyle COO^-}{\underset{|}{C(OH)}} \cdot CH_2 \cdot COOH + H^+ \quad (31)$$

kann man sich denken, die Citronensäure sei durch Substitution zweier $\beta$-Carboxylgruppen in der Dimethylglykolsäure erhalten. Die $p\varphi$-Werte dieser Säure sind von LARSSON[1]) bestimmt. Sie geben wie im vorigen Falle mit den $p\varphi$-Zuschlagswerten der $\beta$-Carboxylgruppen die gesuchten $1/\varphi'_s$-Werte (Tabelle 8).

BJERRUM[3]) hat gezeigt, wie man mit Hilfe des Faktorgesetzes die Brüche $\alpha'_{us}$ und $\alpha'_s$ annähernd berechnen kann. Er findet $\alpha'_{us} = 0·25$ und $\alpha'_s = 0·75$. Wenn man, wie oben, die Citronensäure als eine substituierte Buttersäure bzw. Dimethylglykolsäure betrachtet und die thermodynamischen Dissoziationskonstanten der Säuren, die in den

[1]) E. LARSSON, Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 241. [2]) ADELL, loc. cit. [3]) BJERRUM, loc. cit.

Tabelle 8.
Berechnung der $1/\varphi_s'$-Werte der Citronensäure in $NaCl$-Lösungen.

| Ionenstärke | 0·50 | 1·00 | 1·50 | 2·00 | 2·50 | 3·00 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p\varphi$-Werte der Dimethylglykolsäure | 0·269 | 0·265 | 0·229 | 0·174 | 0·108 | 0·034 |
| $p\varphi$-Zuschlagswerte zweier $\beta$-Carboxylgruppen | 0·020 | 0·046 | 0·086 | 0·114 | 0·174 | 0·210 |
| $p\varphi_s'$-Werte der Citronensäure | 0·289 | 0·311 | 0·315 | 0·288 | 0·282 | 0·244 |
| $1/\varphi_s'$-Werte derselben | 1·95 | 2·05 | 2·07 | 1·94 | 1·91 | 1·75 |

letzteren Jahren von LARSSON und ADELL bestimmt worden sind, ausnutzt, so erhält man $\alpha_{us}' = 0{\cdot}28$ und $\alpha_s' = 0{\cdot}72$. Den numerischen Werten dieser Brüche soll jedoch nicht allzu große Bedeutung zugeschrieben werden, denn besonders die Arbeiten von LARSSON zeigen, daß das Faktorgesetz nur mit ziemlich grober Annäherung gültig ist. Wichtig ist aber, daß $(K_a')_s$ mehrmals größer als $(K_a')_{us}$ sein muß. Daraus folgt nach Gleichung (27), daß $1/\varphi'$ bei jeder Ionenstärke näher an $1/\varphi_s'$ als $1/\varphi_{us}'$ liegen soll.

Tabelle 9. Vergleich der gefundenen $1/\varphi'$-Werte mit den berechneten $1/\varphi_{us}'$- und $1/\varphi_s'$-Werten.

| Ionenstärke | 0·50 | 1·00 | 1·50 | 2·00 | 2·50 | 3·00 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $1/\varphi_{us}'$ berechnet | 1·82 | 1·83 | 1·78 | 1·60 | 1·47 | 1·28 |
| $1/\varphi'$ gefunden | 1·92 | 2·04 | 1·99 | 1·89 | 1·70 | 1·50 |
| $1/\varphi_s'$ berechnet | 1·95 | 2·05 | 2·07 | 1·94 | 1·91 | 1·75 |

Tabelle 9 zeigt nun auch, daß die gefundenen $1/\varphi'$-Werte wirklich zwischen die berechneten $1/\varphi_{us}'$- und $1/\varphi_s'$-Werte fallen und daß sie deutlich gegen die letzteren verschoben sind.

Will man für $1/\varphi' \cdot 1/\varphi''$ und $\varphi'''$ ähnliche Berechnungen durchführen, so stößt man unter anderem auf die Schwierigkeit, daß der Einfluß geladener Substituenten zu behandeln ist. Um diesen Einfluß auch nur annähernd schätzen zu können, muß man den Abstand der Ladung von der dissoziierenden Carboxylgruppe kennen. Man ist aber zur Zeit über solche Abstände in den Citrationen nur wenig orientiert.

Schließlich sei in Tabelle 10 der negative Logarithmus des elektrischen Anteils $(f_A)_e$[1]) des Aktivitätskoeffizienten des dreiwertigen

[1]) Vgl. E. LARSSON, Z. physik. Chem. **127** (1927) 233.

Citrations mit den entsprechenden Größen ein- und zweiwertiger Anionen verglichen. Er wurde nach der Gleichung

$$p(f_A)_e = p\frac{f_A}{f_{H_3A}} = p\varphi'\varphi''\varphi''' - 3pf_H \quad (32)$$

berechnet. Die $pf_H$-Werte sind aus der oben erwähnten Arbeit von LARSSON und ADELL[1]) genommen.

Tabelle 10.

Der negative Logarithmus des elektrischen Anteiles von Aktivitätskoeffizienten verschieden geladener Anionen in $NaCl$-Lösungen.

| Säure | Ionenladung | Ionenstärke | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 0·5 | 1·0 | 1·5 | 2·0 | 2.5 | 3·0 |
| Essigsäure[1]) | −1 | 0·212 | 0·251 | — | 0·296 | — | 0·321 |
| Malonsäure[2]) | −2 | 0·781 | 0·973 | 1·109 | 1·227 | 1·310 | 1·399 |
| Azelainsäure[2]) | −2 | 0·619 | 0·726 | 0·804 | 0·851 | 0·879 | 0·916 |
| Citronensäure | −3 | 1·891 | 2·300 | 2·601 | 2·839 | 3·015 | 3·209 |

Es geht aus der Tabelle deutlich hervor, wie außerordentlich schnell $(f_A)_e$ mit der Ionenladung fällt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Die Konzentrationskonstanten dieser Arbeit sind von Herrn TURE BERGKVIST, Hälsingborg, ein zweites Mal zur Kontrolle berechnet. Diese Kontrollberechnung wurde durch eine ökonomische Unterstützung von der Kgl. Physiographischen Gesellschaft, Lund, ermöglicht. Dafür spreche ich der Gesellschaft meinen besten Dank aus.

Ebenso wollte ich gern Herrn Prof. Dr. E. LARSSON, Gotenburg, für manchen guten Rat und Herrn Prof. Dr. L. SMITH, Lund, für wertvolles Entgegenkommen danken.

[1]) LARSSON und ADELL, loc. cit. [2]) ADELL, loc. cit.

Lund, Chemisches Institut der Universität, Anorganische Abteilung.

Mai 1940.

# Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen. IV.

## Assimilation und Temperatur.

Von

**W. Noddack und Chl. Kopp.**

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 40.)

**Es wird gezeigt, daß man Suspensionen der einzelligen Grünalge Chlorella pyrenoidosa über Hunderte von Generationen und über Jahre mit konstanten physikalischen Eigenschaften züchten kann. An derartigen Suspensionen wird der Temperaturverlauf der Dunkelatmung und der maximalen Assimilationsgeschwindigkeit untersucht und die Änderung der Gestalt der Intensitätskurve mit der Temperatur studiert. Aus den erhaltenen Daten wird ein Schluß auf die Größe der bisher der Messung unzugänglichen Atmung der grünen Pflanzen während der Belichtung gezogen.**

### I. Einleitung.

Bei der Untersuchung und Klassifizierung der chemischen Reaktionen spielt der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit eine bedeutende Rolle. Bei photochemischen Vorgängen, die ohne Folgereaktionen verlaufen, sollte er stets = 1 sein, weil die Quantenenergie weitaus größer ist als die Zunahme der Eigenenergie der Molekeln mit der Temperatur. Faßt man die Assimilation der Kohlensäure durch die grünen Pflanzen als reinen Lichtvorgang auf, so sollte auch ihre Geschwindigkeit innerhalb eines gewissen Intervalls, in dem sich die Lebensvorgänge im stationären Gleichgewicht abspielen, unabhängig von der Temperatur sein. In der Tat haben ältere Versuche, insbesondere von Blackman[1]), gezeigt, daß dies bei kleinen Lichtintensitäten angenähert der Fall ist. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen sollte der Temperaturkoeffizient der Kohlensäureassimilation an möglichst einfachen pflanzlichen Objekten über den ganzen Intensitätsbereich eingehend geprüft werden.

Als Versuchsobjekt benutzten wir wieder Kulturen der einzelligen Grünalge Chlorella pyrenoidosa, die bei Zimmertemperatur (18° bis 22°) in Nährlösungen gezüchtet wurde. Wie bereits früher

---

[1]) Blackman, Ann. of Botany **19** (1905) 281.

beschrieben[1]), erfolgte die Züchtung in folgender Weise: 18 bis 20 ERLENMEYER-Kolben von je 300 cm³ Inhalt wurden zu drei Viertel mit Nährlösung gefüllt und in einem Kreise von 25 cm Radius um eine 100 Watt-Glühlampe gestellt. Dann wurden alle Lösungen mit einer kleinen Menge Algen geimpft und die Kulturen bei dauernd brennender Lampe 1 bis 2 Wochen stehen gelassen. Täglich wurden die Suspensionen geschüttelt und einige Minuten lang ein Strom von Kohlendioxyd aus einer Bombe durchgeleitet. Die Kulturen entwickelten sich schnell, die anfangs kaum sichtbare grüne Farbe verstärkte sich, in 8 bis 10 Tagen waren die Suspensionen in der Aufsicht tiefgrün und ließen kein Licht mehr durch. Da das Gaswechselgleichgewicht sehr dünner Suspensionen bei weißer Belichtung (20°) bei 280 Lux liegt[2]) und die Suspensionen in der beschriebenen Anordnung etwa 3000 Lux erhielten, entwickelten sich die Algen in jedem der Kolben zuerst als „Lichtpflanzen", d. h. sie zeigten — auf die Trockensubstanz bezogen — einen geringeren Chlorophyllgehalt, auch waren sie im allgemeinen kleiner als die Dunkelalgen und erhielten sich in der Lösung schwebend. Mit steigender Vermehrung der Algenzahl nahm die Lichtabsorption zu, so daß nur die dem Licht zugewandten Algen noch weit oberhalb des Gaswechselgleichgewichts blieben. Die tieferen Schichten erhielten wenig Licht und bildeten sich zu chlorophyllreichen „Schattenpflanzen" aus. Dabei setzten sich die großen tiefgrünen Algen allmählich als schwarzgrüner Niederschlag zu Boden. Bei langer Dauer näherte sich die Algenzahl derartiger Kulturen einem Grenzwert, da die dem Licht abgewandten Algen aus Lichtmangel nur noch atmeten und sich nicht mehr vermehrten. In 20 Tagen war dieser Grenzwert praktisch erreicht.

Entnahm man der wachsenden Kultur eine Probe, so enthielt diese in den ersten Tagen überwiegend chlorophyllärmere Lichtalgen, später hauptsächlich chlorophyllreiche Schattenalgen. Durch fraktionierte Zentrifugierung konnte man die Einheitlichkeit der Suspensionen in bezug auf die Algengröße und in gewissen Grenzen auf den Chlorophyllgehalt hin erhöhen.

Für die vorliegende Untersuchung wurden zwei Algensuspensionen verwendet. Die erste sollte sich in ihren Eigenschaften möglichst nahe an eine früher benutzte anschließen, die in Untersuchung II als

[1]) H. J. EICHHOFF, Biochem. Z. **303** (1939) 112. [2]) Vgl. W. NODDACK und H. J. EICHHOFF, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 222.

„dünne Suspension" bezeichnet wurde[1]). Diese Übereinstimmung ließ sich in bezug auf die Algenzahl leicht durch Zählung und Verdünnen der Stammlösungen herstellen, aber diese Gleichheit der Algenzahlen genügte nicht, um beide Suspensionen als gleich anzusprechen. Da zwischen der früheren und der jetzigen Untersuchung etwa 2 Jahre lagen und die Algen während dieser Zeit durch 200 Generationen weitergezüchtet waren, erschien es möglich, daß sie trotz konstanter Züchtungsbedingungen inzwischen ihre assimilatorischen und sonstigen Eigenschaften merklich geändert hatten.

Es wurden daher an der neuen Suspension (hier Suspension A 39 genannt) alle die Größen nochmals bestimmt, die sich für die frühere dünne Suspension (hier Suspension d 37 genannt) als charakteristisch erwiesen hatten. In der Tabelle 1 sind in den beiden ersten Reihen die Konstanten der alten und der neuen Suspension zusammengestellt.

Tabelle 1. Konstanten von Algensuspensionen.

| Suspension | Algenzahl in 35 mm³ | Trockengewicht in mg | Chlorophyllgehalt des Trockengewichts in % | Lichtabsorption bei 6500 Å | Atmung in 15 Min. in mm³ bei 20° | Maximale Assimilation in 15 Min. in mm³ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Frühere dünne Susp. d 37 | 6·72 · 10⁷ | 1·61 | 4·87 | 0·220 | 3·65 | 25·6 |
| Susp. A 39 | 6·72 · 10⁷ | 1·73 | 4·80 | 0·210 | 3·29 | 32·1 |
| Susp. B 39 | 13·44 · 10⁷ | 1·79 | 2·70 | 0·094 | 3·04 | 28·5 |

Der Vergleich der Suspension d 37 mit der Suspension A 39 zeigt, daß bei gleicher Algenzahl die Trockengewichte, die Chlorophyllgehalte und die Lichtabsorptionen annähernd konstant geblieben sind. Auch die Atmungen beider Suspensionen sind innerhalb der bekannten Schwankungen die gleichen, während bei der maximalen Assimilation eine Zunahme von 25% eingetreten zu sein scheint. Da aber dieser Maximalwert bei Suspension d 37 früher nicht direkt gemessen, sondern aus einer Suspension anderer Dichte berechnet wurde und daher nicht so sicher ist, nehmen wir an, daß auch bei ihm keine merkliche Änderung eingetreten ist. Algensuspensionen lassen sich danach auch bei jahrelanger Zucht mit immer wieder reproduzierbaren Eigenschaften herstellen. Mit der Suspension A 39 wurden die

[1]) W. Noddack und H. J. Eichhoff, loc. cit.

im folgenden beschriebenen Atmungsmessungen ausgeführt und der Temperaturverlauf der Intensitätskurve in weißem Licht bestimmt.

Die Suspension B 39 wurde zur Messung des Temperaturverlaufs der Intensitätskurve in monochromatischem rotem Licht benutzt. Diese Suspension sollte eine möglichst geringe, aber noch gut meßbare Lichtabsorption besitzen, damit der mit ihr bestimmte Intensitätsverlauf den steilen Grenzwert der Intensitätskurven ergab. Andererseits sollte der Maximalwert der Assimilation nicht zu klein sein. Beide Forderungen hätten sich nicht gleichzeitig durch Verdünnen der Suspension A 39 erreichen lassen. Wir änderten daher die Herstellungsmethode für diesen Fall etwas ab. Die Algen wuchsen zwar bei derselben Lichtstärke, sie wurden aber schon nach 6 bis 8 Tagen den Kolben entnommen und die größeren Algen wurden durch fraktionierte Zentrifugierung entfernt, so daß hauptsächlich kleinere chlorophyllärmere Algen in der Versuchssuspension verblieben. Wie man aus der Tabelle 1 erkennt, ist bei der Suspension B bei doppelter Algenzahl gegenüber Suspension A das Trockengewicht dasselbe, der Chlorophyllgehalt und die Lichtabsorption sind geringer, der Maximalwert der Assimilation dagegen liegt beinahe ebenso hoch wie bei Suspension A. — Auf einige Schlüsse, die man aus dem Vergleich der assimilatorischen Eigenschaften von A und B ziehen kann, soll später noch eingegangen werden.

Für die Belichtung der Algen mit weißem und monochromatischem Licht wurde die in Untersuchung II beschriebene Einrichtung verwendet. Da die 500 Watt-Glühlampe $L$ im Gebiet von 6500 Å in Verbindung mit den Dispersionsfiltern nur bis zu 6 energetische Hefnerkerzen liefert, wurde sie, wenn größere Lichtintensitäten notwendig waren, durch eine selbstregulierende Bogenlampe von Körting ersetzt[1]). Die Energie wurde wie früher mit zwei Thermosäulen gemessen, der Gaswechsel mit dem Schüttelmanometer nach Barcroft bestimmt. Zur Bestimmung der Lichtabsorption diente das Ellipsoidphotometer (vgl. Untersuchung III)[2]).

## II. Der Temperaturverlauf der Dunkelatmung.

Bei allen Bestimmungen des Gaswechsels belichteter Pflanzen mißt man nicht die wahre Assimilationsgeschwindigkeit, sondern die

[1]) Diese Bogenlampe wird als Zusatzgerät zum Ultraphot von Zeiß geliefert. Bei einer Belastung von 12·5 A ließen sich mit ihr bei 6500 Å 35 HK am Reaktionstrog erhalten. [2]) W. Noddack und H. J. Eichhoff, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 241.

Differenz zwischen dieser Geschwindigkeit und der Atmungsgeschwindigkeit im Licht. Da nun die „Lichtatmung" bisher der Messung nicht zugänglich war, hat man sich zur Ermittlung der wahren Assimilation stets so geholfen, daß man zu der gemessenen Assimilation die vor oder nach der Belichtung gesondert bestimmte Dunkelatmung addierte. Es erschien uns daher notwendig, im Rahmen dieser Untersuchung auch den Temperaturverlauf der Dunkelatmung an dem von uns benutzten Objekt zu ermitteln.

Für die Atmungsversuche wurde die Suspension A 39 verwendet. Da sich gerade bei der Dunkelatmung häufig beträchtliche Schwankungen zeigten, deren Ursache nicht bekannt ist, wurde besondere Sorgfalt auf die gleichmäßige Zucht und Herstellung der Suspensionen gelegt. Für jede Versuchsreihe wurden aus einem größeren, im Eisschrank befindlichen Vorrat Algen entnommen, in der Zählkammer gezählt und ein Volumen abgetrennt, das $6{\cdot}72 \cdot 10^7$ Algen enthielt. Nach der Ausschleuderung wurde diese Anzahl bei 20° in 35 $cm^3$ Carbonatpufferlösung suspendiert und in das eine Gefäß des Barcroft-Manometers gebracht, während das andere Gefäß mit reiner Pufferlösung gefüllt wurde. Dann wurden beide Gefäße an das Manometer geschlossen und in das Wasser des Thermostaten $T_3$ getaucht. Dieses Wasser war bereits vorher in der früher beschriebenen Weise auf die Untersuchungstemperatur gebracht worden und behielt diese während der Messung bis auf $\pm 0{\cdot}01°$. Der Temperaturangleich der Algensuspension erfolgte durch halbstündiges Schütteln des Manometers, die Algen befanden sich während der Versuchsreihe im Dunkeln. Bei den Atmungsmessungen wurde der Druck in Abständen von je 15 Minuten abgelesen und es wurden meist 6 bis 15 Messungen nacheinander an derselben Suspensionsprobe ausgeführt. Die Druckzunahme innerhalb einer solchen Serie war nicht ganz regelmäßig, sondern es zeigten sich von Messung zu Messung Schwankungen von 0·05 bis 0·1 mm. Diese Schwankungen werden nicht durch wirkliche Atmungsänderungen der Algen verursacht; sie sind — wovon wir uns durch Versuche überzeugten — bei verschiedenen Suspensionsdichten und bei verschiedenen Temperaturen von ähnlicher Größe. Ihre Ursache dürfte der unvollkommene Gasausgleich zwischen der kolloiden Lösung und dem Gasraum sein. Daher haben wir alle Druckmessungen auf 0·1 mm abgerundet, obwohl sich die Ablesungen der Flüssigkeitssäule mittels des Kathetometers bis auf 0·01 mm ausführen ließen. — Wirkliche Änderungen der Atmung

erhält man, wenn man die Suspensionen in verschiedenen Alterszuständen verwendet.

Die Atmungsmessungen wurden im Bereich von + 5° bis + 30° C ausgeführt. Dabei zeigte es sich, daß zwischen + 5° und + 20° der Mittelwert der Atmung über viele Stunden konstant blieb, bei 25° zeigte sich eine geringe zeitliche Abnahme der Atmung und bei 30° wurde diese Abnahme beträchtlich, bei 35° ließen sich keine reproduzierbaren Werte mehr erhalten. Demnach befanden sich die Algen bei Temperaturen von 25° an aufwärts nicht mehr im stationären Gleichgewicht. Mit dieser Beobachtung deckt sich der Befund, daß man die Algenkulturen nur bis zu 23° aufwärts gut und reproduzierbar züchten konnte, während bei höheren Temperaturen Unregelmäßigkeiten und Entartungserscheinungen auftraten. Wahrscheinlich erfährt der Atmungsapparat und vielleicht sogar die ganze Alge bei höherer Temperatur eine weitgehende biologische Veränderung. Es schien zwar so, als ob sich auch bei 30° allmählich ein neues Gleichgewicht einstellt, doch haben wir diese Frage nicht näher untersucht, da man erwarten muß, daß der Temperaturverlauf bei beiden Gleichgewichten ein verschiedener ist. Ebensowenig haben wir bisher geprüft, ob die bei höherer Temperatur eintretenden Veränderungen reversibel sind. Die Resultate der Atmungsmessungen sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. Temperaturverlauf der Dunkelatmung, Susp. A 39. $6{\cdot}72 \cdot 10^7$ Algen in 35 cm³. Atmungsperiode 15 Minuten.

| I | II | | | | | | | | III | IV | V | VI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$° C | mm Dunkelatmung | | | | | | | | Mittel | $K$ | mm³ beob. | mm³ ber. |
| ± 0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0·60 |
| + 5 | 0·4 | 0·3 | 0·3 | 0·4 | 0·4 | 0·5 | 0·3 | 0·4 | 0·4 | 2·35 | 0·94 | 0·94 |
| + 10 | 0·5 | 0·6 | 0·7 | 0·6 | 0·5 | 0·6 | 0·5 | 0·6 | 0·6 | 2·41 | 1·45 | (1·45) |
| + 15 | 0·9 | 1·0 | 0·8 | 0·9 | 0·8 | 0·9 | — | — | 0·9 | 2·47 | 2·22 | 2·21 |
| + 20 | 1·3 | 1·4 | 1·2 | 1·3 | 1·3 | 1·1 | 1·2 | 1·3 | 1·3 | 2·53 | 3·28 | (3·28) |
| + 25 | 1·9 | 1·9 | 1·8 | 1·7 | 1·8 | 1·7 | — | — | 1·8 | 2·60 | 4·68 | 4·80 |
| + 30 | 2·9 | 2·8 | 2·8 | 2·6 | 2·2 | 2·0 | 1·9 | 1·8 | 2·4 | 2·66 | 6·38 | 7·02 |
| + 35 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 10·06 |

Spalte I zeigt die Thermostatentemperatur, Spalte II die mit dem Manometer gemessenen Druckunterschiede von 6 bis 8 Einzelbeobachtungen an je einer Serie. In Spalte III ist aus den Messungen der Mittelwert — abgerundet auf 0·1 mm — gebildet. In Spalte IV stehen die Manometerkonstanten, d. h. die Größen, mit denen man

die abgelesenen Millimeterzahlen multiplizieren muß, um das veratmete Sauerstoffvolumen in Kubikmillimetern im Normalzustand zu erhalten. In Spalte V sind diese Volumina angeführt. Man erkennt aus den Daten der Spalte II deutlich, daß bei Temperaturen zwischen $+5°$ und $+20°$ die Atmung um einen Mittelwert schwankt, während bei $+25°$ und besonders bei $+30°$ eine dauernde zeitliche Abnahme zu beobachten ist.

Versucht man den Temperaturverlauf der Dunkelatmung nach ARRHENIUS durch die Gleichung

$$\ln v = C - \frac{E}{RT}$$

darzustellen, wobei $v$ die Atmungsgeschwindigkeit bei der Temperatur $T$ ist und $C$ und $E$ Konstanten darstellen, und benutzt man zur Berechnung dieser Konstanten die Atmungsgeschwindigkeiten bei 10° und bei 20°, so ergibt sich $C$ zu 24·21 und $E$ zu 13400 kcal. $E$ würde bei homogenen Reaktionen als Aktivierungswärme aufzufassen sein. In der Spalte VI der Tabelle 2 sind die nach dieser Gleichung berechneten Werte für $v$ angegeben. Abb. 1 zeigt den Temperaturverlauf von $v$.

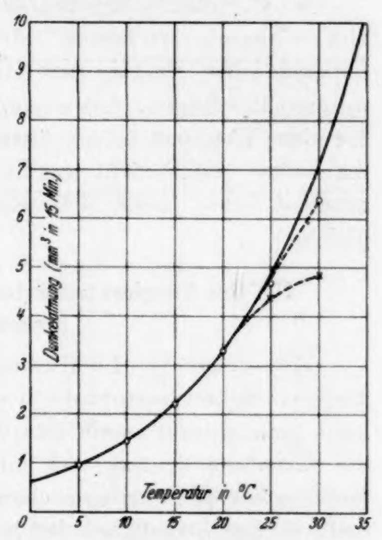



Abb. 1. Temperaturverlauf der Dunkelatmung.

In der Abbildung sind die mittleren Atmungswerte der Spalte V (als Kreise) eingetragen. Die durchgezogene Kurve stellt den Verlauf der Beziehung von ARRHENIUS dar. Man erkennt, daß sich die Dunkelatmung von $+5°$ bis $+20°$ C gut durch eine derartige Gleichung darstellen läßt. Bei höheren Temperaturen zeigen sich Abweichungen in dem Sinne, daß die gemessene Geschwindigkeit hinter der berechneten zurückbleibt. Die beobachteten Werte ergeben allmählich eine S-Kurve, deren oberer Teil zeitabhängig ist[1]). — In der Abb. 1 sind die kleinsten Atmungswerte bei 25° und bei 30° C durch Kreuze angegeben.

[1]) Atmungsuntersuchungen an zahlreichen Laubblättern, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, ergaben ein ganz ähnliches Verhalten.

Nach den Untersuchungen von O. Warburg[1]) ist die Atmung eine Grenzflächenreaktion, die sich in bestimmten, durch Schwermetallatome gekennzeichneten Bezirken abspielt. Chemisch gesehen ist die Atmung sicher ein recht komplexer Vorgang[2]), den wir summarisch vielleicht durch die Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 = 6\,CO_2 + 6\,H_2O$$

darstellen können. Da wir aber die Natur der Reaktionsteilnehmer — bis auf den Sauerstoff — nicht sicher kennen und auch über die Besetzung der Grenzfläche nichts wissen, läßt sich eine reaktionskinetische Deutung der Atmung noch nicht geben und wir können auch nicht sagen, wem die oben berechnete Aktivierungsenergie $E$ zuzuordnen ist.

M. Yabusoe[3]) hat bei Warburg die Atmungsgeschwindigkeit einer Chlorella-Art bei 10°, 20° und 30° bestimmt. Er findet einen exponentiellen Anstieg der Atmung, der etwas geringer ist als bei unseren Messungen. Aus seinen Daten berechnen wir $E$ zu 10100 kcal. Da aber Yabusoe keine näheren Angaben über die Art seiner Alge macht und auch nicht angibt, ob bei 30° noch das Gleichgewicht erhalten blieb, lassen sich seine und unsere Messungen kaum vergleichen.

### III. Der Temperaturverlauf der maximalen Assimilationsgeschwindigkeit.

Mit steigender Lichtintensität nähert sich die Assimilationsgeschwindigkeit asymptotisch einem Grenzwert. Diese Beobachtung kann man, worauf zuerst Blackman[4]) hinwies, am einfachsten durch die Annahme deuten, daß mit dem photochemischen Prozeß der Kohlensäurespaltung eine chemische Reaktion gekoppelt ist, deren endliche Geschwindigkeit bei hoher Lichtintensität die Assimilationsleistung nach oben begrenzt. — Über die chemische Natur dieser „Blackman-Reaktion" sind verschiedene Vermutungen geäußert worden[5]), es besteht aber noch keine Klarheit darüber.

Im Anschluß an die in Abschnitt II beschriebenen Atmungsmessungen haben wir den Temperaturverlauf dieser Reaktion, d. h.

[1]) O. Warburg, Die katalytische Wirkung der lebendigen Substanz. Berlin. Jul. Springer 1925. [2]) Vgl. H. Wieland, Ergebn. d. Physiol. **20** (1922) 477. [3]) Vgl. O. Warburg, Die katalytische Wirkung, loc. cit., S. 477. [4]) Blackman, Ann. of Bot., loc. cit. [5]) O. Warburg, Die katalytische Wirkung, loc. cit., S. 305.

die Zunahme der maximalen Assimilationsleistung mit steigender Temperatur an unserem Versuchsobjekt untersucht. Als Lichtquelle wurde bei Verwendung weißen Lichtes eine 500 Watt-Projektionslampe benutzt, die Lichtstärke wurde mit der Photozelle gemessen und mit Hilfe eines Vorschaltwiderstandes auf 55400 Lux am Reaktionsort eingestellt. Die Algensuspensionen wurden, wie in Abschnitt II beschrieben, vorbereitet, die Belichtung und die Druckmessung erfolgten in der früher angegebenen Weise. Zur Verwendung kam immer die Suspension A 39 mit $6{\cdot}72 \cdot 10^7$ Algen in 35 cm³. Die Messungen wurden von $+10°$ bis $+30°$ C ausgeführt. Die Resultate sind in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3. Temperaturverlauf der maximalen Assimilationsgeschwindigkeit in weißem Licht. Lichtintensität 55400 Lux, Susp. A 39. Belichtungs- und Atmungsperiode je 900 Sekunden.

| I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Beob. nach Min. | $t°$ C | Atmung in mm | Assimilation in mm | Assimilation + Atmung in mm | $K$ | Assimilation + Atmung in mm³, beob. | Assimilation + Atmung in mm³, ber. |
| — | 0 | — | — | — | — | — | 7·76 |
| — | 5 | — | — | — | — | — | 11·57 |
| 30 | 10 | — 0·6 | + 6·4 | 7·0 | 2·41 | 16·9 | (16·90) |
| 150 | 10 | — 0·5 | + 6·5 | 7·0 | 2·41 | 16·9 | |
| 150 | 15 | — 0·9 | + 8·8 | 9·7 | 2·47 | 24·0 | 24·48 |
| 30 | 20 | — 1·3 | + 12·4 | 13·7 | 2·53 | 34·7 | (35·00) |
| 150 | 20 | — 1·3 | + 12·6 | 13·9 | 2·53 | 35·2 | |
| 150 | 25 | — 1·7 | + 15·8 | 17·5 | 2·60 | 45·5 | 49·27 |
| 30 | 30 | — 2·8 | + 23·0 | 25·8 | 2·66 | 68·6 | 68·52 |
| 150 | 30 | — 1·9 | + 16·8 | 18·7 | 2·66 | 49·7 | |
| — | 35 | — | — | — | — | — | 95·30 |

In der Spalte I stehen die Zeiten, nach denen die Assimilation gemessen wurde, in Spalte II die Temperaturen der Suspensionen. Die Spalten III bis V enthalten die beobachteten Druckänderungen bei der Atmung und Assimilation und die Summe von Dunkelatmung und Assimilation in Millimetern. In Spalte VII sind die Werte von Spalte V mit Hilfe der Manometerkonstanten $K$ (Spalte VI) in Kubikmillimeter Normalzustand umgerechnet.

Da sich bei den Atmungsmessungen ergeben hatte, daß die Atmung bei Temperaturen von $+25°$ C an aufwärts einen zeitlichen Rückgang erfährt, prüften wir auch die maximale Assimilationsgeschwindigkeit in dieser Richtung. Eine Probe der Algensuspension wurde in dem Thermostaten $T_3$ auf die Reaktionstemperatur gebracht

und die erste Assimilationsmessung nach 30 Minuten ausgeführt. Dann ließen wir die Algen weitere 120 Minuten bei derselben Temperatur im Dunkeln und nahmen darauf eine zweite Belichtung und Druckmessung vor. Zeigten beide Messungen innerhalb der Fehlergrenzen denselben Wert, so betrachteten wir das System als im Gleichgewicht befindlich. Wie man aus der Spalte VII der Tabelle 3 erkennt, ist dies zwischen 10° und 20° C sicher der Fall, bei 30° dagegen läßt die maximale Assimilation innerhalb von 2 Stunden erheblich nach; wir beobachteten also hier dieselbe Erscheinung, die sich bereits bei der Dunkelatmung gezeigt hatte. Wendet man die Gleichung von ARRHENIUS auf den Temperaturverlauf der maximalen Assimilation an und berechnet die Konstanten aus den Geschwindigkeiten bei 10° und bei 20°, so ergibt sich $C$ zu 24·09 und $E$ zu 11 970 kcal. In der Spalte VIII sind die mit Hilfe dieser Konstanten berechneten Geschwindigkeiten von 0° bis 35° angegeben. Abb. 2 stellt den Temperaturverlauf der maximalen Assimilationsgeschwindigkeit graphisch dar.

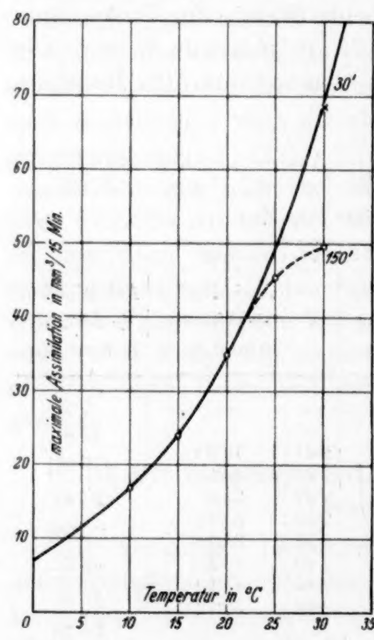



Abb. 2. Temperaturverlauf der maximalen Assimilationsgeschwindigkeit.

Man erkennt aus der Abbildung, daß der Temperaturverlauf zwischen 10° und 20° C dem ARRHENIUSschen Ansatz folgt und daß auch der bei 30° nach 30 Minuten gemessene Wert noch gut auf der berechneten Kurve liegt. In 150 Minuten erfolgt bei höherer Temperatur ein merklicher Rückgang der Geschwindigkeit, so daß die Temperaturkurve allmählich eine S-Form annimmt. Auch bei der BLACKMAN-Reaktion dürfte diese zeitliche Änderung auf eine Umstellung des Assimilationsapparates zurückzuführen sein. Dunkelatmung und maximale Assimilation zeigen nach unseren Messungen einen recht ähnlichen Temperaturgang. Die Aktivierungswärmen sind $E_{Atm.} = 13\,460$ kcal und $E_{Ass.} = 11\,960$ kcal, die Temperaturkoeffizienten in der üblichen Definition zwischen 10° und 20° C bei der Atmung 2·26

und bei der maximalen Assimilation 2·07. Ob diese Ähnlichkeit der Reaktionsdaten auf eine Verwandtschaft der betreffenden Reaktionen zurückzuführen ist, läßt sich allerdings bei unserer gegenwärtigen Unkenntnis des Mechanismus beider Vorgänge noch nicht sagen.

Vergleicht man die Resultate unserer Messungen an Chlorella pyrenoidosa über den Temperaturverlauf der maximalen Assimilation mit den Daten, die von anderer Seite an zum Teil anderen Objekten gewonnen wurden, so ergibt sich folgendes Bild: BLACKMAN und MATTHAEI[1]) fanden an Prunus Laurocerasus einen exponentiellen Anstieg der Geschwindigkeit und berechneten einen Temperaturkoeffizienten (zwischen + 9° und + 19° C) von 2·1. WILLSTÄTTER und STOLL[2]) maßen die maximale Assimilation an zwei Arten von Laubblättern mit verschiedenem Chlorophyllgehalt (Ulme und Holunder) zwischen 15° und 30° und fanden einmal einen geradlinigen oder vielleicht auch exponentiellen Anstieg, meist aber S-förmige Kurven. Den Temperaturkoeffizienten berechnen sie zwischen 15° und 25° zu 1·30 bis 1·52, je nach dem Objekt. Die verschiedene Form ihrer Temperaturkurven dürfte sich nach unseren Erfahrungen durch die zeitliche Änderung erklären lassen, die beim längeren Verweilen der Blätter auf höherer Temperatur eintritt und die auch WILLSTÄTTER und STOLL beobachteten. Verlängert man ihre Kurven sinngemäß nach unten, so ergibt sich zwischen 10° und 20° ebenfalls ein Temperaturkoeffizient von etwa 2. YABUSOE[3]) gibt an, daß der Anstieg der maximalen Assimilation bei einer Chlorella-Art zwischen 10° und 30° C geradlinig erfolge und hebt den Gegensatz dieses Anstiegs zu dem exponentiellen der Atmung hervor. Da er aber gleichzeitig anführt, daß sich bei 5° C eine Abweichung von dieser Geradlinigkeit zeigt, da ferner die Meßwerte bei 15° und bei 25° fehlen und keine Beobachtungen darüber vorliegen, daß sich die Algen auch noch bei 30° in demselben stationären Gleichgewicht befanden wie bei tieferer Temperatur, glauben wir, daß die von YABUSOE betonte Geradlinigkeit des Anstiegs der maximalen Assimilation mit der Temperatur durch zu wenig Beobachtungsdaten vorgetäuscht wurde. Der Temperaturkoeffizient zwischen 10° und 20° C ergibt sich aus den Daten von YABUSOE zu 2·45.

---

[1]) F. BLACKMAN und G. MATTHAEI, Proc. Roy. Soc. London Ser. B **76** (1905) 402, 413. [2]) WILLSTÄTTER und STOLL, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure. Berlin: Julius Springer 1918. S. 157. [3]) YABUSOE, loc. cit.

Es wird eine weitere Aufgabe sein, zu untersuchen, ob der Temperaturverlauf der Atmung und der maximalen Assimilation bei allen grünen Pflanzen derselbe ist oder ob er durch die Art und andere Faktoren bedingt ist.

Bei einer früheren Untersuchung war die Frage aufgetaucht, ob die maximale Assimilationsgeschwindigkeit vielleicht abhängig von der Wellenlänge und der Zusammensetzung des verwendeten Lichtes wäre. Diese Frage konnte damals nicht beantwortet werden, da die verwendete monochromatische Lichtquelle im Rot nicht genügend Energie lieferte, um den Sättigungswert der Assimilation zu erreichen. Nach Einbau einer konstant brennenden Bogenlampe in die Belichtungseinrichtung wurden die größten erreichbaren Assimilationsgeschwindigkeiten in weißem Licht und in monochromatischem roten Licht ($\lambda = 6500$ Å) gemessen. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 4.

Tabelle 4. Vergleich der maximalen Assimilationsgeschwindigkeiten in weißem und in rotem Licht. 35 cm³ Susp. A 39. Atmungs- und Assimilationsperiode je 900 Sekunden. Temperatur = 20·0° C.

| Weißes Licht | | | Rotes Licht | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Lux aufgestrahlt | Atmung in mm | Assimilation in mm | Energet. HK aufgestrahlt | Atmung in mm | Assimilation in mm |
| 21200 | − 1·3 | + 12·2 | 22·8 | − 1·2 | + 12·1 |
| 38600 | − 1·3 | + 12·7 | 28·0 | − 1·3 | + 12·6 |
| 55400 | − 1·2 | + 12·6 | 34·0 | − 1·3 | + 12·4 |

Die linke Seite der Tabelle zeigt den bereits früher angeführten Befund, daß im weißen Licht bei etwa 40000 Lux die maximale Assimilation bereits erreicht ist; eine Steigerung der Lichtstärke auf 55000 Lux ergibt keine erkennbare Vermehrung der Assimilation. Aus der rechten Seite der Tabelle 4 ergibt sich, daß bei $\lambda = 6500$ Å die Lichtsättigung zwischen 23 und 28 energetischen HK liegt. Auch hier ergibt eine Vermehrung der aufgestrahlten Intensität auf 34 HK keine Erhöhung der Leistung. Die erhaltenen Maximalwerte für Weiß und für Rot sind innerhalb der Fehler gleich. Die maximale Assimilationsgeschwindigkeit ist danach für zusammengesetztes weißes und für monochromatisches rotes Licht identisch.

## IV. Der Temperaturverlauf der Intensitätskurve.

Die Gestalt der Intensitätskurve der Assimilation ist, wie in einer früheren Untersuchung gezeigt wurde, von mindestens zwei Faktoren abhängig: von der Dichte der Algensuspensionen, d. h. von der Lichtabsorption, und von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Bei der Aufsuchung weiterer, die Form der Kurve bestimmender Faktoren mußte vor allem der Einfluß der Temperatur untersucht werden. Die Versuche wurden mit weißem Lampenlicht und mit monochromatischem rotem Licht der Wellenlänge 6500 Å ausgeführt. Sie verfolgten den Zweck, die Veränderung der gesamten Intensitätskurve mit der Temperatur zu erfassen; sie sollten ferner einen Einblick in die Größe der bisher unbekannten Lichtatmung verschaffen und schließlich Unterlagen zur Berechnung der Gestalt der Intensitätskurve geben.

### A. Versuche mit weißem Licht.

Als Versuchsobjekt diente wieder die Algensuspension A 39 mit $6{\cdot}72 \cdot 10^7$ Algen in 35 $cm^3$. Die Beobachtungen wurden bei 10°, 20° und 30° C ausgeführt. Da sich bei der Messung des Temperaturganges der maximalen Assimilation ergeben hatte, daß diese am vorliegenden Objekt bei Temperaturen von 25° an aufwärts eine zeitliche Änderung erfährt und da wir weiter beobachtet hatten, daß sich diese zeitliche Änderung anscheinend einem Grenzwert nähert, wenn man die Algen längere Zeit auf der betreffenden Temperatur hält, ließen wir die Suspensionen bei den Messungen bei 30° zuerst 2 Stunden im Thermostaten und begannen erst dann mit der Bestimmung der Atmung und der Assimilation. Auch dann streuten die Meßpunkte erheblich stärker als die bei 10° und bei 20°, wo ein Zeiteinfluß nicht zu beobachten war.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Spalte I zeigt die aufgestrahlten Lichtstärken in Lux am Reaktionsort, d. h. am Boden des Algentroges. Diese Lichtstärken umfassen das Gebiet von einigen hundert bis zu 55000 Lux, also die gesamte Intensitätskurve von der Gegend des Gaswechselgleichgewichts bis zur Lichtsättigung. Über den drei Teilen der Tabelle stehen die Temperaturen und die zugehörigen Manometerkonstanten *K*. Die Spalten II bis IV enthalten die Dunkelatmung als Mittelwert vor und nach der Assimilation, ferner die gemessene Assimilation und die Summe von Atmung und Assimilation, alle in Millimetern

Tabelle 5. Temperaturverlauf der Intensitätskurve.
Weißes Licht, Susp. A 39.

| I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Intensität in Lux | Atmung in mm | Assimilation in mm | Assimilation + Atmung in mm | Assimilation ohne Atmung in mm³ | Assimilation + Atmung in mm³ | Assimilation + Atmung in % des Maximalwertes |
| I. Temperatur 10·0° C, $K = 2·41$. | | | | | | |
| 740 | −0·5 | + 1·5 | 2·0 | 3·62 | 4·82 | 29·0 |
| 1430 | −0·5 | + 2·5 | 3·0 | 6·03 | 7·23 | 43·5 |
| 5240 | −0·4 | + 4·5 | 4·9 | 10·85 | 11·81 | 71·0 |
| 7970 | −0·6 | + 5·1 | 5·7 | 12·29 | 13·74 | 82·7 |
| 9640 | −0·5 | + 5·5 | 6·0 | 13·26 | 14·46 | 87·0 |
| 14480 | −0·6 | + 5·8 | 6·4 | 13·96 | 15·42 | 92·7 |
| 43700 | −0·6 | + 6·3 | 6·9 | 15·18 | 16·63 | 100·0 |
| 53300 | −0·5 | + 6·4 | 6·9 | 15·42 | 16·63 | 100·0 |
| II. Temperatur 20·0° C, $K = 2·53$. | | | | | | |
| 300 | −1·2 | ± 0·0 | 1·2 | 0·00 | 3·04 | 8·6 |
| 1230 | −1·3 | + 2·0 | 3·3 | 5·06 | 8·34 | 23·7 |
| 2850 | −1·2 | + 4·4 | 5·6 | 11·13 | 14·17 | 40·3 |
| 4720 | −1·3 | + 6·5 | 7·8 | 16·44 | 19·73 | 56·1 |
| 10100 | −1·3 | + 9·7 | 11·0 | 24·54 | 27·83 | 79·1 |
| 21200 | −1·2 | +12·2 | 13·4 | 30·87 | 33·90 | 96·4 |
| 42600 | −1·2 | +12·7 | 13·9 | 32·13 | 35·17 | 100·0 |
| III. Temperatur 30·0° C, $K = 2·66$. | | | | | | |
| 650 | −1·6 | + 0·4 | 2·0 | 1·06 | 5·32 | 10·9 |
| 2550 | −1·7 | + 3·4 | 5·1 | 9·04 | 13·57 | 27·9 |
| 4500 | −1·6 | + 6·7 | 8·3 | 17·82 | 22·08 | 45·4 |
| 8280 | −1·8 | +10·1 | 11·9 | 26·87 | 31·65 | 65·0 |
| 12500 | −1·7 | +12·6 | 14·3 | 33·52 | 38·04 | 78·1 |
| 15450 | −1·6 | +13·5 | 15·1 | 35·91 | 40·17 | 82·5 |
| 19400 | −1·6 | +14·7 | 16·3 | 39·10 | 43·36 | 89·1 |
| 41700 | −1·7 | +16·6 | 18·3 | 44·16 | 48·68 | 100·0 |

Druckänderung in 15 Minuten. Spalte V gibt die gemessene Assimilation in Kubikmillimetern, Spalte VI die Summe von Atmung und Assimilation in Kubikmillimetern an. In der Spalte VII ist die Summe von Atmung und Assimilation in Prozenten der maximalen Assimilation dargestellt.

In der Abb. 3 ist der Inhalt von Spalte V im Bereich von 0 bis 20000 Lux graphisch dargestellt. Die Kurven für 10°, 20° und 30° C beginnen beim Lichtwert Null mit negativen Assimilationsgeschwindigkeiten — mit der Dunkelatmung. Sie steigen zunächst einander parallel und proportional der Lichtstärke an, und zwar so, daß die Assimilation für die tiefste Temperatur am größten ist. Dement-

sprechend liegt auch das Gaswechselgleichgewicht — d. h. der Lichtwert, bei dem sich die Atmung und die wahre Assimilation gerade kompensieren und die gemessene Assimilation gleich Null ist — bei der 10°-Kurve am tiefsten, bei 200 Lux. Die Gaswechselgleichgewichte bei 20° und bei 30° befinden sich bei 300 und bei 600 Lux. Mit steigender Lichtstärke beginnt zuerst die 10°-Kurve abzubiegen, sie schneidet die beiden anderen zwischen 1500 und 1800 Lux. In dieser Gegend ist also die gemessene Assimilation — innerhalb des unter-

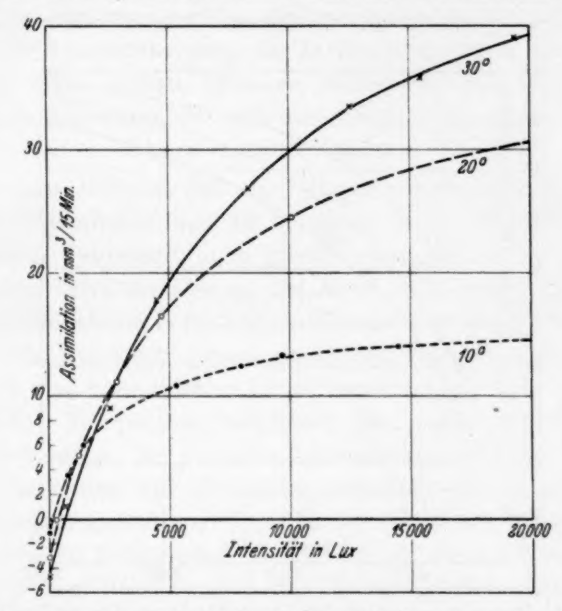



Abb. 3. Temperaturverlauf der Intensitätskurve für weißes Licht.

suchten Temperaturintervalls — nahezu unabhängig von der Temperatur. Bei etwa 2000 Lux besitzt die 10°-Kurve ihre stärkste Krümmung und strebt dann zuerst schnell, später langsam und asymptotisch ihrem Grenzwert zu, der innerhalb der Meßgenauigkeit bei 30000 Lux erreicht wird. Die 20°-Kurve ist bis zu Lichtstärken von 5000 Lux ziemlich gestreckt, sie schneidet die 30°-Kurve bei 2800 Lux und hat die größte Krümmung bei etwa 5000 Lux. Noch gestreckter im Anfang ist die 30°-Kurve, deren stärkste Krümmung bei 7000 Lux liegt. Nimmt man diese Kurve nicht so, wie wir es taten, nach längerem Temperieren der Algen, sondern nach 30 Minuten auf, so wird der Anstieg noch erheblich steiler (vgl. Tabelle 3),

aber die Meßpunkte streuen dann sehr stark. Auch bei den 20°- und 30°-Kurven wird der Grenzwert praktisch bei 30000 Lux erreicht.

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn man die Assimilationsgeschwindigkeit in Prozenten der maximalen Assimilationsgeschwindigkeit darstellt — Spalte VII der Tabelle 5 und Abb. 4. In dieser Abbildung ist die Dunkelatmung zu der gemessenen Assimilation addiert, so daß alle Kurven im Koordinatenanfangspunkt beginnen. Die 10°-Kurve zeigt in dieser Darstellung den steilsten Anstieg und die 30°-Kurve verläuft am flachsten. Die Abbildung zeigt auch

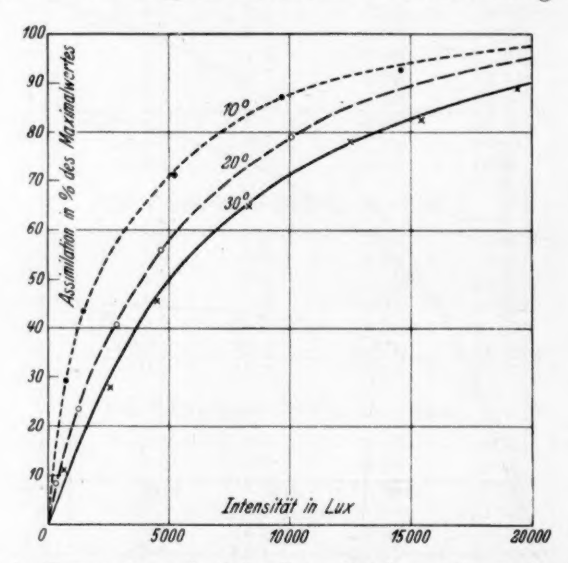



Abb. 4. Temperaturverlauf der Intensitätskurve für weißes Licht.

deutlich die relative Lichtausnutzung bei den verschiedenen Temperaturen, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht:

| | 10° | 20° | 30° |
|---|---|---|---|
| 50% des Grenzwertes werden erreicht bei | 2000 Lux | 3900 Lux | 5000 Lux |
| 80% des Grenzwertes werden erreicht bei | 7000 Lux | 10500 Lux | 13500 Lux |

Die hier untersuchte Algensuspension hat in der verwendeten Schichtdicke von 3·4 cm eine sehr schwach grüne Farbe. Die Lichtabsorption in der Nähe des Maximums der roten Chlorophyllbande bei 6500 Å beträgt nach Tabelle 1 0·220. Diese Suspension stellt also ein assimilierendes Objekt dar, wie es in der Natur nur selten vorkommt und das für die vorliegenden Versuche gewählt wurde,

um allen Einzelalgen eine möglichst gleichmäßige Belichtung zu ermöglichen. Verwendet man für die Assimilationsmessungen dichtere Suspensionen, die in ihrer Farbe den grünen Blättern näherkommen, so wird der Anstieg aller Intensitätskurven — sowohl in der Darstellung von Abb. 3 wie in der von Abb. 4 — flacher. Alle in der Beschreibung angeführten Daten verschieben sich dann nach um so höheren Lichtwerten, je dichter die Suspensionen sind; dabei bleibt aber das gegenseitige Verhältnis der Kurven erhalten.

Es läßt sich voraussehen, daß der hier an einer Algenart näher untersuchte Temperaturgang der Intensitätskurve in ganz ähnlicher Form bei allen grünen Pflanzen vorhanden sein wird. Von den allgemeinen Schlüssen, die sich aus diesem Verhalten ziehen lassen, sollen hier nur zwei kurz erwähnt werden:

Aus dem Befund, daß das Gaswechselgleichgewicht bei tiefer Temperatur niedriger liegt als bei hoher, folgt, daß die Pflanzen in der kälteren Jahreszeit noch positiv assimilieren und damit ihren Stoffbestand erhalten können bei einer Lichtstärke, bei der sie in wärmerer Umgebung bereits ihren Körper veratmen würden. — Wie aus der Abb. 4 und der darunterstehenden Zusammenstellung hervorgeht, wird eine hohe relative Lichtausnutzung (z. B. 80% des bei der betreffenden Temperatur möglichen Maximalwertes) bei niedriger Temperatur schon bei geringen Lichtstärken erreicht, während bei hoher Temperatur zur Erzielung desselben Prozentsatzes größere Lichtstärken notwendig sind. — In der Natur scheint dieser Ökonomie weitgehend entsprochen zu werden, da die mittlere Temperatur und die mittlere Belichtungsstärke der verschiedenen Zonen der Erde einander parallel verlaufen.

### B. Versuche mit monochromatischem Licht.

Die Assimilationsversuche wurden bei der Wellenlänge $\lambda = 6500$ Å unter Benutzung des Dispersionsfilters ausgeführt. Als Lichtquelle diente für kleinere Intensitäten die früher beschriebene Projektionsglühlampe, während für große Lichtstärken (über 6 HK) eine selbstregulierende Bogenlampe verwandt wurde. Diese Lampe zeigte nach dem Einbrennen Intensitätsschwankungen von $\pm 10\%$. Versuchsobjekt war die Suspension B 39 mit Algen von geringerem Chlorophyllgehalt als Suspension A 39 (vgl. Abschnitt I).

Die Untersuchungen mit rotem Licht wurden nur bei den Temperaturen von 10° und 20° C durchgeführt, da die Streuung der

Meßpunkte bei 30° für eine genaue Berechnung der photochemischen Ausbeute zu groß war.

Die Resultate der Versuche sind in der Tabelle 6 wiedergegeben. Die Einteilung der Spalten ist fast dieselbe wie bei Tabelle 5, nur stehen in Spalte I statt der Lux die aufgestrahlten energetischen Hefnerkerzen.

In der Abb. 5 sind die Daten der Spalte V von Tabelle 6, d. h. die Assimilationsgeschwindigkeiten ohne Berücksichtigung der Dunkelatmung, in Kubikmillimetern je 15 Minuten dargestellt. Die Meßpunkte wurden durch Kurvenzüge verbunden.

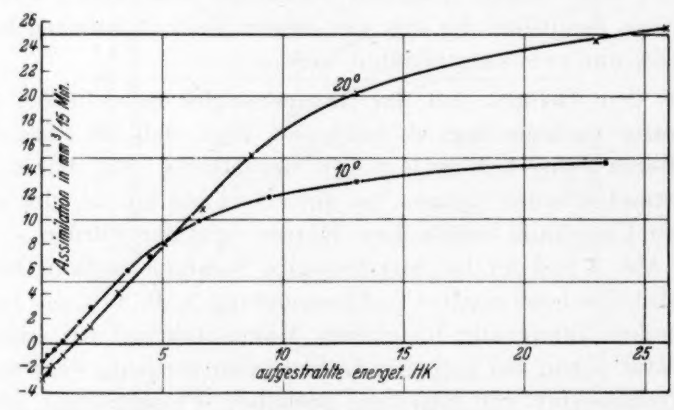



Abb. 5. Temperaturverlauf der Intensitätskurve für rotes Licht.

Beide Kurven beginnen beim Lichtwert Null mit negativen Assimilationsgeschwindigkeiten, also mit der Dunkelatmung. Der erste Anstieg ist bei beiden Kurven nahezu parallel, und zwar liegt die 10°-Kurve zunächst über der 20°-Kurve. Es wird also bei kleinen Intensitäten und bei niedriger Temperatur eine größere Assimilation beobachtet als bei höherer Temperatur. Dieser Befund deckt sich mit den Beobachtungen von Blackman und von Warburg. — Das Gaswechselgleichgewicht liegt auf der 10°-Kurve bei 0·4 HK und auf der 20°-Kurve bei 1·3 HK. Bei 5·7 HK schneiden sich beide Kurven. In dieser Gegend ist also die beobachtete Assimilation innerhalb des Intervalls von 10° bis 20° C unabhängig von der Temperatur. Oberhalb des Schnittpunktes steigt die 20°-Kurve noch weiterhin über einen längeren Intensitätsbereich steil an, während die 10°-Kurve ziemlich rasch umbiegt und sich asymptotisch ihrem Grenzwert nähert.

Tabelle 6. **Temperaturverlauf der Intensitätskurve.** Monochromatisches Licht, $\lambda = 6500$ Å. Susp. B 39. Assimilations- und Atmungsperiode je 900 Sekunden.

| I | II | III | IV | V | VI | VII |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Aufgestrahlte Intensität in energetischen HK | Atmung in mm | Assimilation in mm | Assimilation + Atmung in mm | Assimilation in mm³ | Assimilation + Atmung in mm³ | Assimilation + Atmung in % des Maximalwertes |
| | | | Temperatur 10·0° C, $K = 2·41$ | | | |
| 0·21 | − 0·6 | − 0·4 | 0·2 | − 0·96 | 0·48 | 3·0 |
| 0·52 | − 0·6 | − 0·2 | 0·4 | − 0·48 | 0·96 | 6·0 |
| 0·83 | − 0·6 | + 0·1 | 0·7 | + 0·21 | 1·69 | 10·5 |
| 0,87 | − 0·6 | + 0·1 | 0·7 | + 0·21 | 1·69 | 10·5 |
| 1·56 | − 0·6 | + 0·7 | 1·3 | + 1·69 | 3·13 | 19·4 |
| 1·98 | − 0·5 | + 1·2 | 1·7 | + 2·89 | 4·10 | 25·4 |
| 2·01 | − 0·5 | + 1·2 | 1·7 | + 2·89 | 4·10 | 25·4 |
| 3·54 | − 0·6 | + 2·4 | 3·0 | + 5·78 | 7·23 | 44·8 |
| 4·44 | − 0·7 | + 2·9 | 3·6 | + 6·99 | 8·68 | 53·8 |
| 6·52 | − 0·6 | + 4·1 | 4·7 | + 9·88 | 11·33 | 70·2 |
| 9·40 | − 0·5 | + 4·9 | 5·4 | + 11·81 | 13·01 | 80·6 |
| 13·05 | − 0·5 | + 5·4 | 5·9 | + 13·01 | 14·22 | 88·0 |
| 23·42 | − 0·6 | + 6·1 | 6·7 | + 14·70 | 16·15 | 100·0 |
| | | | Temperatur 20·0° C, $K = 2·53$ | | | |
| 0·24 | − 1·2 | − 1·0 | 0·2 | − 2·53 | 0·51 | 1·8 |
| 0·42 | − 1·3 | − 0·9 | 0·4 | − 1·77 | 1·01 | 3·6 |
| 0·83 | − 1·2 | − 0·4 | 0·8 | − 1·01 | 2·02 | 7·1 |
| 1·56 | − 1·2 | + 0·2 | 1·4 | + 0·51 | 3·54 | 12·5 |
| 1·98 | − 1·3 | + 0·5 | 1·8 | + 1·27 | 4·55 | 16·0 |
| 3·16 | − 1·2 | + 1·6 | 2·8 | + 4·05 | 7·08 | 25·0 |
| 5·09 | − 1·2 | + 3·2 | 4·4 | + 8·10 | 11·13 | 39·3 |
| 6·66 | − 1·3 | + 4·3 | 5·6 | + 10·88 | 14·17 | 50·0 |
| 8·68 | − 1·1 | + 6·0 | 7·1 | + 15·18 | 17·96 | 63·4 |
| 13·05 | − 1·2 | + 8·0 | 9·2 | + 20·24 | 23·28 | 82·2 |
| 22·94 | − 1·1 | + 9·7 | 10·8 | + 24·54 | 27·32 | 96·4 |
| 25·89 | − 1·1 | + 10·1 | 11·2 | + 25·55 | 28·34 | 100·0 |

Vergleicht man die Intensitätskurven für rotes Licht mit denen für weiße Belichtung (Abb. 4), so liegt der auffälligste Unterschied zwischen beiden Kurvenscharen in dem langen geradlinigen Anstieg der Rotkurven, der sowohl bei 10° wie bei 20° auftritt. Dieser Unterschied wurde bereits früher beobachtet; er beweist, daß das rote Licht bis zu höheren Intensitäten besser ausgenutzt wird als das zusammengesetzte weiße Licht. In einer folgenden Arbeit soll auf diese Beobachtung und ihre Deutung näher eingegangen werden. Wählt man als Ordinate der Intensitätskurven nicht wie in Abb. 5 die Assimilationsgeschwindigkeiten selbst, sondern die Quotienten beobachtete Assimilationsgeschwindigkeit: maximale Assimilations-

geschwindigkeit nach Spalte VII der Tabelle 5, so ergeben sich qualitativ ganz ähnliche Verhältnisse wie bei derselben Darstellung für weiße Belichtung (Abb. 4), d. h. die 10°-Kurve erhebt sich von Beginn an viel steiler als die 20°-Kurve.

Nach den Ausführungen dieses Abschnittes liegt der Gedanke nahe, eine Berechnung des Temperaturkoeffizienten der gesamten Intensitätskurve zu versuchen, ähnlich wie es in Abschnitt III bei der maximalen Assimilationsgeschwindigkeit durchgeführt wurde. Eine derartige Rechnung läßt sich aber zur Zeit noch nicht ausführen, da die Gestalt der Intensitätskurve außer durch die Temperatur noch durch mindestens einen weiteren Faktor — die Wellenlänge des benutzten Lichtes — bedingt ist und da der Einfluß dieses Faktors in vollem Umfange noch nicht bekannt ist.

## V. Die Lichtatmung.

Bei allen Assimilationsmessungen, die durch manometrische Bestimmung des Gaswechsels erfolgen, mißt man nicht die wahre Assimilationsgeschwindigkeit, sondern die Differenz zwischen dieser und der im Lichte stattfindenden Atmung. Zur Berechnung der wahren Assimilationsgeschwindigkeit muß also zu dem gemessenen Assimilationsbetrag die Lichtatmung addiert werden. Die Größe der Lichtatmung selbst ist bisher noch nicht bestimmt worden und alle Versuche zu ihrer indirekten Ermittlung, die man etwa in der Weise ausführte, daß man den einen Teil einer Pflanze belichtete und einen benachbarten verdunkelten Teil auf die Änderung seiner Atmung bei dieser Belichtung prüfte, führten zu wenig befriedigenden Ergebnissen. O. Warburg[1]) nahm an, daß die Atmung mit der Belichtung zunimmt, da die während der Bestrahlung gebildeten organischen Produkte eine Beschleunigung der Atmung hervorrufen sollten. Er führte auch einen Versuch zur Stützung dieser Ansicht an, indem er zeigte, daß sehr stark belichtete Algen nach dem Aufhören der Bestrahlung noch längere Zeit lebhafter atmen als vor der Belichtung. van der Paauw[2]) kommt auf Grund seiner Assimilationsmessungen zu dem Schluß, daß die Atmung während der Belichtung unter Umständen doppelt so groß sein kann wie im Dunkeln. In keinem Falle wurde aber bisher eine Berechnung oder Abschätzung der Lichtatmung ausgeführt, die es gestattet, diese Größe in die Berechnung

---

[1]) O. Warburg, loc. cit. [2]) F. van der Paauw, Rec. d. trav. bot. néerl. **29** (1932).

der Lichtausbeute einzuführen, sondern man begnügte sich stets damit, die Dunkelatmung zu der gemessenen Assimilation zu addieren, um so die wahre Assimilation zu ermitteln.

Da aber die richtige Atmungskorrektur für die Berechnung der photochemischen Lichtausbeute der Assimilation eine ebenso wichtige Grundlage bildet wie die Messung der Strahlung und der Absorption, wollen wir versuchen, aus den Daten dieser Untersuchung eine derartige Korrektur abzuleiten.

Die Intensitätskurven für weißes Licht (Abb. 3 in Abschnitt III) bei verschiedener Temperatur zeigen im Beginn einen nahezu geradlinigen Anstieg und verlaufen einander parallel. Macht man die Annahme, daß die wahre Assimilationsgeschwindigkeit als photochemischer Prozeß unabhängig von der Temperatur ist, so müßten bei richtiger Atmungskorrektur die drei Intensitätskurven bei 10°, 20° und 30° im ersten Anstieg aufeinanderfallen. Addiert man in Abb. 3 zu den gemessenen Assimilationen die zugehörigen Dunkelatmungen, schiebt also die drei Kurven so nach oben, daß sie im Nullpunkt beginnen, so erkennt man, daß die Kurven im Beginn ungefähr aufeinanderfallen, daß also in erster Annäherung in diesem Belichtungsgebiet die Dunkelatmung gleich der Lichtatmung ist.

Eine genaue Entscheidung über die Gleichheit oder Verschiedenheit von Lichtatmung und Dunkelatmung ist aus diesen Kurven nicht möglich, weil zu wenige Punkte bei niedriger Intensität bestimmt wurden und vor allem, weil die schon früh beginnende verschiedene Krümmung der drei Kurven eine exakte Abschätzung unmöglich macht.

Besser geeignet sind für diesen Zweck die Intensitätskurven im monochromatischen Rot (Abschnitt IV, Tabelle 6 und Abb. 5). Bei den beiden Kurven für 10° und für 20° sind genügend Meßpunkte bei kleinen Intensitäten vorhanden und der erste Teil der Kurven verläuft nahezu geradlinig, wird also nicht merklich von der begrenzenden Blackman-Reaktion beeinflußt. Machen wir auch hier den Ansatz, daß die Lichtreaktion temperaturunabhängig ist, und addieren zu den gemessenen Assimilationen die zugehörigen Dunkelatmungen, so sollten die so erhaltenen Punkte auf einer Linie liegen, wenn die Lichtatmung in dem betrachteten Gebiet gleich der Dunkelatmung ist. In der Abb. 6 sind die so erhaltenen Punkte dargestellt; Abszissen sind die aufgestrahlten energetischen HK, Ordinaten die Kubikmillimeter entwickelten Sauerstoffs.

Man erkennt aus der gegenüber Abb. 4 vergrößerten Darstellung, daß die aus der Summe von beobachteter Assimilation und Dunkelatmung berechneten Assimilationsgeschwindigkeiten für 10° und für 20° nicht auf einer Geraden unterzubringen sind, sondern sich auch im geradlinigen Teil deutlich auf zwei Gerade verteilen, wobei die 20°-Kurve etwas steiler ansteigt als die 10°-Kurve.

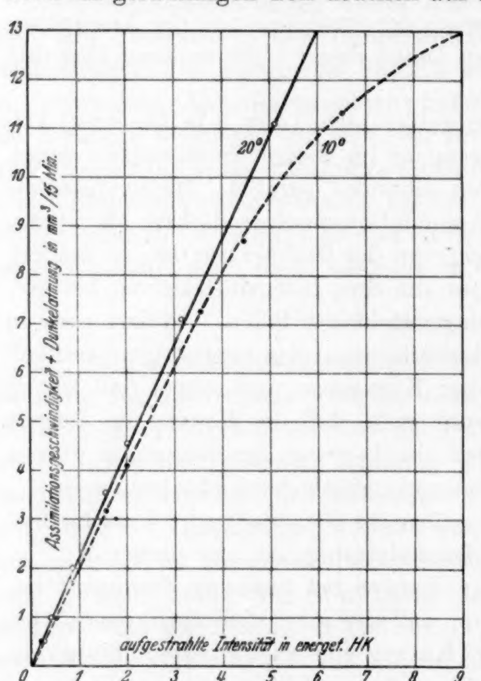



Abb. 6. Temperaturverlauf der Assimilation für $\lambda = 6500$ Å.

Zur Berechnung der Lichtatmung wollen wir folgende Annahmen zugrunde legen:

a) Die wahre Assimilationsgeschwindigkeit $P_W$ ist als photochemische Reaktion im untersuchten Temperaturintervall unabhängig von der Temperatur.

b) Aus der gemessenen Assimilationsgeschwindigkeit $P$ erhält man die wahre Assimilationsgeschwindigkeit, indem man die Lichtatmung $p_l$ addiert.

c) Die Lichtatmung $p_l$ setzt sich additiv aus zwei Teilen zusammen: aus der Dunkelatmung $p$ und aus einem Anteil, der einerseits der schon vorhandenen Dunkelatmung und andererseits der wahren Assimilation proportional ist.

Nach b) kann man für die wahre Assimilation schreiben:

$$P_W = P + p_l$$

und nach c):

$$p_l = p + C \cdot p \cdot P_W, \tag{1}$$

wobei $C$ eine Konstante ist.

Aus beiden Gleichungen ergibt sich die wahre Assimilation:

$$P_W = P + p + C \cdot p \cdot P_W,$$

oder

$$P_W = \frac{P + p}{1 - C \cdot p}. \tag{2}$$

Ebenso folgt für die wahre Assimilation $P'_W$ bei einer anderen Temperatur

$$P'_W = \frac{P' + p'}{1 - C \cdot p'}.$$

Da nun nach a) die Werte für die wahre Assimilation $P_W$ und $P'_W$ einander gleich sein sollen, läßt sich aus den beiden letzten Gleichungen die Konstante $C$ berechnen. Es ergibt sich

$$C = \frac{(P' + p') - (P + p)}{p \cdot P' - p' \cdot P}. \tag{3}$$

Über die Konstante $C$ läßt sich Folgendes sagen: Ist die Lichtatmung gleich der Dunkelatmung, so wird der Zähler von Gleichung (3) $= 0$ und damit auch $C = 0$. In der Konstanten $C$ selbst können mehrere Größen stecken. Zunächst könnte eine Koppelung von Assimilation und Atmung bestehen, in der Weise, daß mit dem Einsetzen der Assimilation die Atmung geändert wird. Diese Koppelung könnte eine Vermehrung oder eine Verminderung der Atmung bewirken. Ferner werden die während der Bestrahlung entstehenden Assimilationsprodukte, wie oben erwähnt, eine allmähliche Zunahme der Atmung veranlassen. Beide Einflüsse dürften sich addieren und für beide wird wahrscheinlich der Ansatz c) gültig sein. Da wir bei unseren Versuchen die Vorbehandlung, die Vorbelichtung und die Assimilationsperiode immer möglichst gleich wählten, können wir den Einfluß beider Summanden auf die Größe von $C$ nicht trennen, was auch hier nicht beabsichtigt war, aber durch Variation der Belichtungsperiode möglich sein wird.

Zur Ermittlung von $C$ schlagen wir folgenden Weg ein: Wir berechnen aus den ersten 8 Meßpunkten der 10°-Kurve und aus den ersten 8 Meßpunkten der 20°-Kurve (Tabelle 6, Spalte VI), die innerhalb der Fehlergrenzen auf zwei Geraden liegen, die Werte von $P + p$, $p$ und $P$ für eine HK. Es ergeben sich folgende Zahlen:

| | 20° | 10° |
|---|---|---|
| $P + p =$ | 2·21 | 2·03 |
| $p =$ | −3·14 | −1·39 |
| $P =$ | −0·93 | +0·64. |

Setzt man diese Werte in die Gleichung (3) ein und beachtet, daß die Atmungsgrößen mit ihrem Absolutwert genommen werden müssen, so ergibt sich

$$C = -0{\cdot}067.$$

$C$ ist also im vorliegenden Falle eine kleine negative Größe. Ihre Stellung in den Gleichungen (2) und (3) bewirkt eine Verkleinerung

der Atmung während der Belichtung und damit auch eine Verminderung der wahren Assimilation $P_W$ gegenüber der Summe $P+p$, die bisher als wahre Assimilation aufgefaßt wurde. Bei konstanter Temperatur wird die Atmung mit steigender Belichtung immer stärker zurückgedrängt (Gleichung (1)), während die Verkleinerung der Summe $P+p$ konstant bleibt (Gleichung (2)). Bei der 10°-Kurve ist $P=0{\cdot}91 \cdot (P+p)$, bei der 20°-Kurve $P_W=0{\cdot}79 \cdot (P+p)$.

Der Zahlenwert von $C$ ist nicht sehr genau, da er aus der Neigungsdifferenz zweier nahe beieinander liegender Geraden ermittelt wurde. Er beweist aber, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen keine Steigerung, sondern eine Hemmung der Atmung durch die Bestrahlung eintritt. Bei künftigen genauen Berechnungen des Quantenbedarfs und der Quantenausbeute der Assimilationsreaktion[1]) wird diese Atmungskorrektur zu berücksichtigen sein.

Nach den obigen Ansätzen können in der Konstanten $C$ mehrere Faktoren stecken, zunächst eine Koppelung zwischen Assimilation und Atmung, ferner eine Steigerung der Atmung durch die Vermehrung der Assimilationsprodukte während der Belichtung. Der negative Wert von $C$ zeigt, daß die Zunahme der Atmung durch die Reaktionsprodukte offenbar noch nicht hervortritt und tatsächlich ergibt eine Überschlagsrechnung, daß die während der Belichtungsperiode gebildeten Produkte erst einen verschwindend kleinen Teil der gesamten Algensubstanz ausmachen. Daher dürfte $C$ in unserem Falle fast ausschließlich den Koppelungsfaktor ergeben, und es zeigt sich, daß diese Koppelung eine Verminderung der Atmung hervorbringt. Es ist durchaus möglich, daß mit verlängerter und verstärkter Belichtung die Anhäufung der Assimilate in der Zelle zu einem Umschlagen von $C$ ins Positive und damit zu einer Atmungssteigerung führt. Diese Frage soll noch eingehend untersucht werden.

[1]) Vgl. W. Noddack, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 207.

# Versuche mit dem radioaktiven Thalliumisotop $ThC^{2-}$.

Von

J. Zirkler.

(Aus der Physikalischen Abteilung des Röntgen-Institutes am Rudolf-Virchow-Krankenhaus der Stadt Berlin.)

(Eingegangen am 17. 6. 40.)

Verteilungsversuche des $ThC^2$ zwischen $Tl^+$- und $Tl^{3+}$-Ionen wurden bei erhöhter Temperatur vorgenommen; aus dem Verteilungskoeffizienten ergeben sich die ASTONschen Isotopenzahlen des Thalliums.

Es wurde kürzlich berichtet[1]), daß der Verteilungskoeffizient des radioaktiven Thalliumisotopes $ThC^2$ zwischen seinen nichtaktiven ein- und dreiwertigen isotopen Ionenformen proportional dem Produkt aus dem Masseverhältnis $Tl^+/Tl^{3+}$ und einer Größe 2·3 ist, die den Quotienten aus den Isotopenhäufigkeiten des Thalliums darstellt. Wenn Ionenhydratation für die gefundene Erscheinung verantwortlich zu machen ist, müssten Wärmeversuche die Gesetzmäßigkeit in der Verteilung verwischen, da mit steigender Temperatur die Ionenhydratation abnimmt. Die folgenden Versuche ergaben eindeutig, daß dies nicht der Fall ist. Die Lösungsgemische beliebiger Konzentration $Tl^{1+}$- und $Tl^{3+}$-Ionen wurden nach Indizieren mit $ThC^2$ auf etwa 50° erwärmt; nach Trennen des $Tl^{3+}$ durch Ammoniakfällung wurde der Bruchteil der Gesamt-$\gamma$-Aktivität gemessen, der am $Tl^{3+}$ sitzt und der Verteilungskoeffizient $(ThC^2)^+/(ThC^2)^{3+}$ gebildet; sein Produkt mit dem Masseverhältnis $Tl^{3+}/Tl^+$ ergibt das Isotopenverhältnis des Thalliums. Die Einzelwerte sowie der Gang der Rechnung sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt, bezüglich Meßmethodik sei auf die Arbeiten[2]) verwiesen.

Das Gesamtmittel der Spalte 12 ergibt den Wert 70·4:29·5. Die Übereinstimmung dieses Wertes mit den ASTONschen massenspektroskopisch gefundenen Größen

$$Tl_{203} = 29{\cdot}6\,\%$$
$$Tl_{205} = 70{\cdot}4\,\%$$

ist so auffallend, daß hier wohl eine noch unbekannte Massenwirkung vorliegen muß, deren Aufklärung weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muß.

[1]) Z. Physik **99** (1936) 669. [2]) Z. Physik **89** (1934) 439 und **100** (1936) 203.

| $Tl^{+}$ g | $Tl^{3+}$ g | Art des Lösungsgemisches | $\frac{Tl^{+}}{Tl^{3+}}$ | Relative $\gamma$-Intensität $i_0$ des Lösungsgemisches nach Indizieren mit $ThC^2$ | Relative $\gamma$-Intensität $i_t$ des mit $NH_3$ gefällten $Tl^{3+}$ nach $t$-Sek. | $t$ = Zeit in Sek. zwischen $i_0$ u. $i_t$ | Relative $\gamma$-Intensität $i_{t^0}$ des gefällten $Tl^{3+}$ auf Anfang mit Abfallsgesetz interpol. | $Tl^{3+}$ gefällt g | Relative $\gamma$-Intensität $i_{t^0}$ (Spalte 8) des vorgelegten $Tl^{3+}$ (Sp. 2) unter Annahme linearer Verteilung[1]) berechnet aus $\left(\frac{\text{Spalte 8}}{\text{Spalte 9}} \cdot \text{Spalte 2}\right)$ | Verteilungskoeffizient $\frac{(ThC^2)^+}{(ThC^2)^{3+}}$ | Isotopenverhältnis des Thalliums $\frac{x}{y} = \frac{(ThC^2)^+}{(ThC^2)^{3+}} \cdot \frac{Tl^{3+}}{Tl^{+}}$ $(x + y = 100)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 0·0073 | 0·0173 | Nitrat | 0·42 | 0·320 | 0·0388<br>0·0170 | 361<br>577 | 0·149<br>0·147 | 0·0165 | 0·155 = 48·4% der $\gamma$-Intensität des Lösungsgemisches (Spalte 5) | 51·6 / 48·4 | 71·4 / 28·6 |
| 0·0048 | 0·0114 | Sulfat | 0·42 | 0·641 | 0·100<br>0·0613 | 298<br>436 | 0·309<br>0·312 | 0·0108 | 0·324 = 50% | 50 / 50 | 70·4 / 29·6 |
| 0·0048 | 0·0114 | „ | 0·42 | 0·654 | 0·0965<br>0·0591 | 291<br>435 | 0·287<br>0·300 | 0·0106 | 0·313 = 49·3% | 50·7 / 49·3 | 71 / 29 |
| 0·0048 | 0·0114 | „ | 0·42 | 0·534 | 0·0722<br>0·0354 | 320<br>502 | 0·239<br>0·231 | 0·0106 | 0·248 = 46·4% | 53·6 / 46·4 | 73·2 / 26·8 |
| 0·0048 | 0·0114 | „ | 0·42 | 0·538 | 0·0722<br>0·0384 | 331<br>506 | 0·248<br>0·254 | 0·01085 | 0·263 = 48·8% | 51·2 / 48·8 | 71·4 / 28·6 |
| 0·0096 | 0·0230 | „ | 0·42 | 0·570 | 0·0895<br>0·0495 | 323<br>493 | 0·299<br>0·289 | 0·0223 | 0·303 = 53% | 47 / 53 | 67·8 / 32·2 |
| 0·0096 | 0·0230 | „ | 0·42 | 0·623 | 0·0946<br>0·0536 | 318<br>479 | 0·310<br>0·321 | 0·0228 | 0·315 = 52% | 48 / 52 | 68·6 / 31·4 |
| 0·0095 | 0·0168 | „ | 0·56 | 0·531 | 0·0684<br>0·0354 | 313<br>492 | 0·220<br>0·222 | 0·01616 | 0·230 = 43·3% | 56·7 / 43·3 | 69·9 / 30·1 |
| 0·0095 | 0·0168 | „ | 0·56 | 0·643 | 0·0788<br>0·0451 | 306<br>469 | 0·247<br>0·260 | 0·0160 | 0·266 = 41·4% | 58·6 / 41·4 | 71·4 / 28·6 |
| 0·0096 | 0·0168 | „ | 0·57 | 0·654 | 0·0834<br>0·0439 | 320<br>486 | 0·276<br>0·270 | 0·0161 | 0·284 = 43% | 57 / 43 | 69·8 / 30·2 |
| 0·0095 | 0·0071 | „ | 1·34 | 0·391 | 0·0250 | 344 | 0·0906 | 0·0068 | 0·0946 = 24·2% | 75·8 / 24·2 | 70·1 / 29·9 |
| 0·0095 | 0·0071 | „ | 1·34 | 0·659 | 0·0480<br>0·0187 | 318<br>552 | 0·157<br>0·147 | 0·0068 | 0·158 = 24% | 76 / 24 | 70·3 / 29·7 |

# Eine einfache Ableitung der Langmuirschen Adsorptionsisotherme.

Von

**H. Dunken.**

(Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Halle-Wittenberg.)

(Eingegangen am 6. 7. 40.)

Die Adsorptionsisotherme von Langmuir wird in einer der üblichen einfachen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes entsprechenden Weise erhalten.

Die Gleichgewichtsbedingung $n_A \cdot n_B / n_{AB} = K$ für eine bimolekular-monomolekulare Reaktion

$$A + B \rightleftarrows AB$$

wird üblicherweise so abgeleitet, daß im Gleichgewicht die Geschwindigkeit $v'$ der hinläufigen Reaktion gleich der Geschwindigkeit $v''$ der rückläufigen Reaktion sein muß:

$$v' = v'',$$

$v'$ ist dabei gleich $k' \cdot n_A \cdot n_B$ und $v'' = k'' \cdot n_{AB}$, wobei Stoßwahrscheinlichkeit und Stoßausbeute in den Proportionalitätsfaktoren $k'$ und $k''$ enthalten sind. Das Wesen einer bimolekularen Reaktion wird zwar im allgemeinen darin gesehen, daß sich zwei bewegte Moleküle der beiden reagierenden Stoffe stoßen müssen, um zu reagieren. An der Beziehung $v' = k' \cdot n_A \cdot n_B$ ändert sich jedoch nichts, wenn die Moleküle des Stoffes $B$ plötzlich alle an ihren Orten festgehalten würden, oder wenn sie gar alle etwa in einer zweidimensionalen Anordnung zusammengezogen würden. (Lediglich der Absolutwert der Konstanten $k'$ würde sich ändern.) Es steht also nichts im Wege, die Adsorption von Molekülen eines gasförmigen oder gelösten Stoffes an einem Adsorbens als eine derartige bimolekulare Reaktion zwischen einem beweglichen und einem festen Partner aufzufassen, wobei die Moleküle des gelösten Stoffes oder des Gases der eine Reaktionspartner, der andere jedoch die noch unbesetzte Fläche des Adsorbens ist. Ist $O$ die Oberfläche des Adsorbens in Quadratzentimetern, $n_\infty$ die maximale Bedeckung des Adsorbens in Mol/cm², $n_a$ die bei einer bestimmten Konzentration $n$ (Mol/l) adsorbierte Menge des gelösten Stoffes in Mol/cm², so ist die Menge,

die an der noch unbesetzten Oberfläche des Adsorbens noch festgehalten werden könnte, gleich $O(n_\infty - n_a)$ und die noch unbesetzte Fläche dieser Menge proportional.

$$F = k' \cdot O(n_\infty - n_a).$$

Es ist dann die Geschwindigkeit

| | |
|---|---|
| $v_{ads.}$ der Adsorption | $v'$ der hinläufigen Reaktion |
| $v_{ads.} = k'' \cdot n \cdot F = k'' \cdot n \cdot k' \cdot O \cdot (n_\infty - n_a) = k_a \cdot n \cdot O \cdot (n_\infty - n_a).$ | $v' = k' \cdot n_A \cdot n_B.$ |

Die Geschwindigkeit

| | |
|---|---|
| der Desorption ist proportional der bereits adsorbierten Menge $n_A \cdot O$ | der rückläufigen Reaktion proportional dem bereits gebildeten Reaktionsprodukt |
| $v_{des.} = k_d \cdot n_a \cdot O.$ | $v' = k'' \cdot n_{AB}.$ |

Im Gleichgewicht muß sein

| | |
|---|---|
| $v_{ads.} = v_{des.}$ | $v' = v''$ |
| $k_a \cdot n \cdot O(n_\infty - n_a) = k_d \cdot n_a \cdot O.$ | $k' \cdot n_A \cdot n_B = k'' \cdot n_{AB}.$ |

Umformung und Zusammenfassung der Konstanten ergibt

| | |
|---|---|
| $n \cdot n_\infty - n \cdot n_a = K \cdot n_a$ | |
| $n_a = n_\infty \dfrac{n}{n + K}.$ | $\dfrac{n_A \cdot n_B}{n_{AB}} = K.$ |

Diese Herleitung der Langmuirschen Adsorptionsisothermen entspricht durchaus dem Sinn der ursprünglichen Ableitung von Langmuir[1]), sie läßt jedoch die Natur der Adsorption als einer bimolekularen bzw. die der Desorption als einer monomolekularen Reaktion und damit den Inhalt der sonst etwas undurchsichtigen Beziehung

$$n_a = A \cdot \frac{n}{n + B}$$

erkennen.

---

[1]) I. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. 40 (1918) 1369.

# Keimbildungsgeschwindigkeit von übersättigten Lösungen als Mittel zur Bestimmung von Lösungszuständen.

## 1. Teil. Lösungen von $KClO_3$.

Von

J. Stauff.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 40.)

Um die Kinetik der Kristallkeimbildung aus übersättigten Lösungen verfolgen zu können, wurde eine Methode entwickelt, die eine photoelektrische Registrierung der gebildeten Keime gestattet. Auf diese Weise konnten an einem einfachen Elektrolyten, wie $KClO_3$, die Keimbildungsgeschwindigkeiten gemessen werden. Dieses ermöglichte erstmalig einen Vergleich der dabei gefundenen Konzentrations- und Übersättigungsabhängigkeit mit der bereits weitgehend vorhandenen Theorie, wobei eine den Verhältnissen entsprechende, befriedigende Übereinstimmung festgestellt wurde. Die Methode läßt zwar wegen der numerischen Unkenntnis verschiedener Faktoren eine quantitative Bestimmung der Molekülzahl nicht zu, kann jedoch mit Erfolg zur Bestimmung von Lösungszuständen in Lösungen angewandt werden.

### 1. Einleitung.

Betrachtet man die Methoden zur Bestimmung von Molekülgrößen in kolloiden Lösungen, die gleichzeitig noch größere Mengen echt gelöster Substanz enthalten, so findet man kaum eine, die mit Erfolg auch bei größeren Konzentrationen angewandt werden kann. Dies gilt sogar, wenn es sich darum handelt, nur qualitativ die Existenz von verschiedenen Zuständen der zerteilten Substanz nachzuweisen. Bei den meisten Methoden sind die auftretenden Effekte zu gering, um der Messung zugänglich zu sein, oder sie werden durch den überwiegenden Einfluß der echt gelösten Substanz vollständig überdeckt.

Nun gibt es Fragestellungen, für die ein qualitativer Nachweis verschiedener Lösungszustände von grundlegender Bedeutung sein kann. Dazu gehört z. B. die Beantwortung der Frage, ob in Lösungen typischer Micellkolloide, wie Seifen, Fettalkoholsulfaten u. a. m., grundsätzlich nur eine einzige oder mehrere Micellenarten anzutreffen sind. In einer früheren Arbeit[1]) wurde zu den verschiedenen Ansichten, die diese Frage betreffen, ausführlich Stellung genommen.

[1]) J. Stauff, Kolloid-Z. 89 (1939) 224.

Es wurde insbesondere auf Grund röntgenographischer Untersuchungen die Ansicht vertreten, daß zwei verschiedene Micellenarten vorhanden sein müssen.

Zu dieser Auffassung führten jedoch ursprünglich die Beobachtungen, die über die Konzentrationsabhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit (kurz KBG.) von *Na*-Palmitatlösungen angestellt wurden[1]). Hierbei treten verschiedene Neigungen der Konz.-KBG.-Kurven auf, die auf Grund der TAMMANNschen Vorstellungen[2]) über die KBG. nur durch verschieden große Teilchen hervorgerufen sein konnten. Falls dies tatsächlich zutrifft, wäre allerdings die Messung der Konzentrationsabhängigkeit der KBG. ein Mittel, um näheres über die Zustände der gelösten Moleküle in bezug auf Aggregation und Assoziation zu erfahren. Eine Anwendung käme überall da in Frage, wo andere Methoden nicht zum Ziele führen. Die einzige Voraussetzung, die dabei gemacht werden muß, ist die Forderung, daß die Substanz eine definierte Löslichkeitskurve besitzt.

Um dies zu überprüfen, war es zunächst notwendig, die Messung der KBG. an einem einfachen Elektrolyten vorzunehmen und die Ergebnisse mit den bereits in umfangreichem Maße vorhandenen theoretischen Vorstellungen zu vergleichen.

In der vorliegenden Arbeit sind daher Untersuchungen der KBG. von Kaliumchloratlösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Übersättigungen vorgenommen worden. Kaliumchlorat wurde gewählt, da seine Löslichkeit einen verhältnismäßig hohen Temperaturkoeffizienten aufweist, so daß verschiedene Übersättigungen ohne allzu große Temperaturdifferenzen hergestellt werden können.

Vorversuche, die KBG. nach der Methode von TAMMANN und ELSNER v. GRONOW[3]) zu messen, mißlangen, da die Bildung des ersten Kristallkeimes nie eindeutig festgestellt werden konnte. Es erschienen meistens gleichzeitig mehrere Keime, deren Auszählung unmöglich war.

Deswegen wurde an die Ausarbeitung einer neuen Methode zur Messung der KBG. gegangen, die eine möglichst objektive Registrierung der Keimzahl gestatten sollte. In welchem Maße dies gelang, sollen die weiteren Ausführungen erweisen.

---

[1]) J. STAUFF, Naturwiss. **27** (1939) 213. [2]) G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929) 410. G. TAMMANN und E. v. GRONOW, Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931) 57. [3]) G. TAMMANN und E. v. GRONOW, loc. cit.

## 2. Experimentelle Methode.

### a) Meßprinzip.

Das Prinzip der Meßmethode beruht einfach auf der Registrierung der Lichtdurchlässigkeit mittels Photozelle eines bestimmten unterkühlten Lösungsvolumens, in dem die Kristallabscheidung vor sich geht. Verfolgt man die Abhängigkeit der Extinktion $E$ von der Zeit $t$, so sollte jedesmal bei der Bildung eines Kristallkeimes eine Änderung von $dE/dt$ auftreten, da der Keim zu einem größeren Kristall weiterwächst. Die Keimbildung wird auf diese Weise durch eine Richtungsänderung der $E, t$-Kurve registriert. Zur Bestimmung der KBG. brauchen nur die während der Meßdauer aufgetretenen Richtungsänderungen gezählt und durch die Meßdauer dividiert zu werden. Da die KBG. durch die Anzahl Keime/cm³ angegeben werden soll, wird dieser Wert noch durch das vermessene Volumen dividiert.

### b) Apparatives.

Die apparative Anordnung war folgende: Zwei $CuO$-Sperrschichtphotozellen $P$ wurden von einer 12-Volt-Lampe $L$ in der Weise beleuchtet, wie es in Abb. 1 angegeben ist. Vor einer der Photozellen befand sich das heizbare Gefäß $M$, das die zu untersuchende Lösungsprobe $O$ enthielt. Die Zellen wurden dem Schaltschema entsprechend gegeneinander geschaltet und durch die Blende $B$ so kompensiert, daß das Galvanometer $G$ von der Empfindlichkeit von $1 \cdot 10^{-9}$ A nur noch einen sehr geringen Strom anzeigte. Bei der sehr hohen Empfindlichkeit dieser Anordnung mußte die Lichtquelle eine sehr gute Konstanz aufweisen. Die zur Heizung der 12-Volt-Lampe zur Verfügung stehende Spannung war durch Anwendung von Röhrenreglern bis auf 0·1 % konstant. Eine Steigerung der Konstanz wurde durch Parallelschalten eines 12-Akkumulators erreicht, so daß das Galvanometer keinerlei Schwankungen mehr zeigte. Das Gefäß $M$ war ein doppelwandiges Gefäß von zylindrischer Form. Die Halterung geschah durch ein Metallrohr $m$, welches vor der Photozelle und vor der Lampe je eine schlitzförmige Öffnung besaß. Die Öffnungen waren so breit wie das innere Rohr des Gefäßes $M$ und konnten durch einen Schieber $S$ auf der Lampenseite abgedeckt werden.

Die Heizung des Gefäßes erfolgte durch Wasserumlauf eines Ultrathermostaten nach Höppler. Die Temperatur war auf ±0·05° konstant. Zur Messung mußte die Temperatur des Gefäßes schnell verändert werden können. Es wurden daher zwei Thermostaten an-

gewandt, die auf die gewünschten Temperaturen eingestellt waren. Mittels zweier Dreiweghähne konnte der Wasserumlauf schnell von dem einen auf den anderen Thermostaten geschaltet werden. Das Gefäß nahm dabei sehr schnell die neue Temperatur an.

Die Lösung selbst befand sich in einem zugeschmolzenen Jenaer Glasrohr, das saugend in das Gefäß *M* hineinpaßte. Durch Zugabe

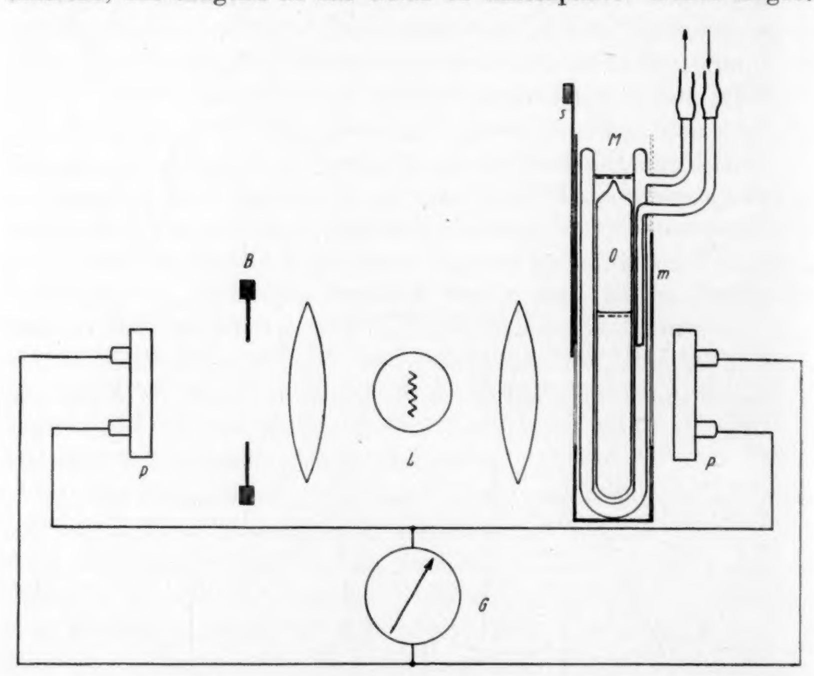



Abb. 1. Meßanordnung zur Bestimmung der Keimbildungsgeschwindigkeit. *M* Meßgefäß, *L* Lampe, *G* Spiegelgalvanometer, *O* Rohr mit Lösung, *m* Halterungsrohr, *P* Photozellen, *s* Schieber, *B* Blende.

von wenig Wasser in das innere Rohr von *M* war dadurch ausgezeichneter Wärmekontakt vorhanden.

Da der Lichtstrahl der Lampe den Heizwassermantel durchstrahlte, durften keinerlei Verunreinigungen im Heizwasser anwesend sein. Durch Einschalten eines Kugelrohres mit Glaswolle in den Heizwasserumlauf wurden diese vollständig vermieden.

Die Lösungen selbst wurden durch Einwaage der gereinigten Substanzen in Wasser hergestellt. Im sorgfältig gereinigtenProberohr befanden sich immer die gleichen Gewichtsmengen Lösung.

### c) Ausführung der Messung.

Zur Messung wurde das Rohr mit der Lösung zunächst längere Zeit auf höhere Temperatur erwärmt, damit sich die Substanz restlos auflöste. Dann wurde sie im Heizgefäß auf einer Temperatur wenig über der Sättigungstemperatur gehalten und gewartet, bis das mittels der Blende $B$ auskompensierte Galvanometer gleichbleibenden Ausschlag zeigte. Durch Umschalten auf den anderen Thermostaten erhielt das Gefäß die Temperatur der Unterkühlung, und nun wurden die Galvanometerausschläge alle 12 Sekunden abgelesen.

### d) Meßergebnisse.

Einige auf diese Weise erhaltene Meßreihen sind in Abb. 2 dargestellt. Bei der Zeit $u$ wurde umgeschaltet, und es ist ersichtlich,

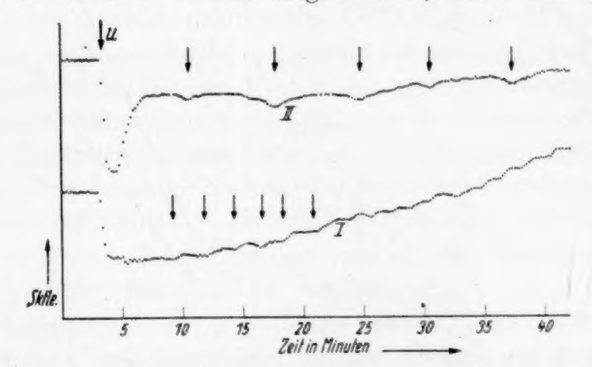



Abb. 2. Meßkurven der Keimbildungsgeschwindigkeit für $KClO_3$-Lösung, 0·91 Mol/l. Kurve I ist bei $x = 0{\cdot}1$, Kurve II bei $x = 0{\cdot}05$ aufgenommen.

daß der durch die Temperaturänderung hervorgerufene Extinktionsabfall nach 2 bis 3 Minuten bereits ausgeglichen ist. Nun beginnt die Keimbildung und das Auswachsen von Kristallen. Deutlich sind die in ziemlich regelmäßigen Zeitabständen auftretenden Unstetigkeiten zu erkennen. Dabei folgt jedem steilen Anstieg ein Flacherwerden der Kurve, was damit zusammenhängt, daß $dE/dt$ nicht der Volumenänderung der Kriställchen, sondern ihrer durchschnittlichen Querschnittsänderung proportional ist. Der ideale Verlauf der Kurven wird allerdings durch nicht zu verhindernde Konvektionsstörungen und auch durch das Herabsinken gebildeter Kriställchen auf den Boden beeinträchtigt. Es treten daher manchmal absinkende Kurventeile auf, doch zeigen auch diese immer wieder nach der durchschnittlich gleichen Zeit einen Anstieg.

Kurve I ist bei hoher, Kurve II bei geringer Unterkühlung aufgenommen; es ist deutlich der Unterschied der Keimbildungshäufigkeit erkennbar.

Eine Zusammenstellung der auf diese Weise festgestellten KBG. bringen die Abb. 3 und 4.

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der KBG. $J$ in logarithmischem Maßstabe von der Übersättigung $X$, wobei jede Kurve einer bestimmten Konzentration entspricht.

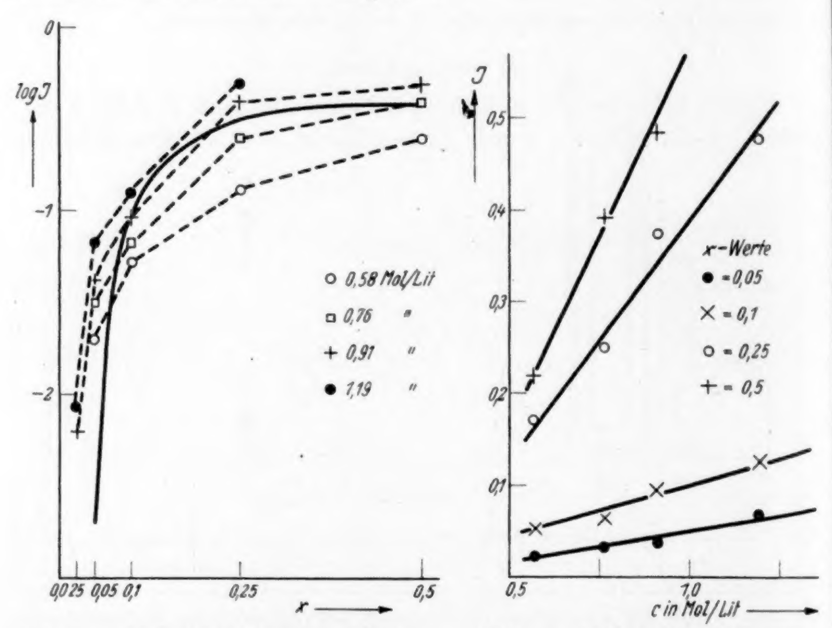



Abb. 3. Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von der Übersättigung $x$ in logarithmischem Maßstab. Die ausgezogene Kurve ist nach Gleichung (16) berechnet.

Abb. 4. Abhängigkeit der Keimbildungsgeschwindigkeit von der Konzentration.

Die Abhängigkeit von $J$ von der Konzentration $c$ ist in Abb. 4 dargestellt. Die einzelnen geraden Linien entsprechen verschiedenen Übersättigungen.

### 3. Diskussion der Ergebnisse.

Zunächst sei der Einfluß der Übersättigung auf die KBG. bei konstanter Konzentration näher betrachtet.

Die Übersättigung ist dadurch definiert, daß die Lösung von der Sättigungstemperatur $T_1$ auf eine andere Temperatur $T_2$ unterkühlt

wird. Als Maß der Überschreitung wird jedoch nicht $T_1 - T_2$, sondern die relative Übersättigung

$$x = \ln c_1 - \ln c_2 \tag{1}$$

gewählt. Darin bedeutet $c_1$ die Sättigungskonzentration bei $T_1$, also die Konzentration der Lösung schlechthin, und $c_2$ die Sättigungskonzentration bei $T_2$. Dies geschah deshalb, weil das thermodynamische Potential $\mu_1$ der Lösung $\ln c_1$ und das des entstehenden Kristalls $\ln c_2$ proportional ist. Die Differenz der thermodynamischen Potentiale ist dann:

$$\mu_1 - \mu_2 = RTx. \tag{2}$$

Zur Entnahme der jeweiligen Unterkühlungstemperaturen brauchen dann für ein vorgegebenes $x$ nur die entsprechenden Werte aus der bekannten Löslichkeitskurve des $KClO_3$[1]) abgelesen zu werden.

Genau genommen bleibt $c_1$ während der Messung nicht konstant, da sich feste Substanz auf Kosten der gelösten abscheidet. Entsprechend der Abhängigkeit der KBG. von der Konzentration müßte dies eine Veränderung der KBG. mit zunehmender Versuchsdauer bewirken. Eine derartige Veränderung wurde jedoch nicht beobachtet, so daß eine Extrapolation auf die Zeit Null nicht erforderlich war.

Im weiteren soll nun versucht werden, die Ergebnisse mit der Theorie möglichst eingehend zu vergleichen.

Die Vorgänge bei der Neubildung fester Phasen aus ihren wässerigen Lösungen sind theoretisch mit der Bildung aus ihrem Dampf zu vergleichen, solange die Lösung als verdünnt angesehen werden kann. Durch die vielseitige Bearbeitung dieses Gebietes durch Volmer und seine Mitarbeiter[2]), Kossel[3]), Kaischew und Stranski[4]) sowie Becker und Döring[5]) sind die Erscheinungen theoretisch sehr weitgehend geklärt und auf ihre Übereinstimmung mit der Erfahrung geprüft worden. Die sich daraus ergebenden Gesetze der Geschwindigkeit der Phasenneubildung können daher als gesicherter Bestand der Physik dieser Vorgänge betrachtet werden. Da zudem eine in fast jeder Richtung erschöpfende Behandlung des gesamten Gebietes in

---

1) Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen. 2) M. Volmer und A. Weber, Z. physik. Chem. **119** (1926) 277. M. Volmer und I. Estermann, Z. Physik **7** (1921) 13. M. Volmer und W. Schultze, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 1. M. Volmer und H. Flood, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 273. 3) W. Kossel, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1927**, 135. 4) R. Kaischew und I. N. Stranski, Physik. Z. **36** (1935) 393. 5) R. Becker und W. Döring, Ann. Physik **24** (1935) 719.

der Monographie von VOLMER[1]) vorliegt, kann hier auf ein Eingehen auf die Grundzüge der Theorie verzichtet werden.

BECKER und DÖRING[2]) kamen speziell für die Geschwindigkeit der Bildung von Kristallkeimen aus ihrem Dampf zu folgender Aussage. Es soll ein System betrachtet werden, in dem der Dampfdruck während des ganzen Vorgangs konstant gehalten wird und die Kristallkeime nach Erreichen einer bestimmten Größe aus dem System entfernt und ausgezählt werden. Dann ist die KBG. durch folgende Gleichung zu beschreiben, welche in der von VOLMER[1]) modifizierten Form wiedergegeben wird.

$$J = w Z n_k e^{-{}^2/_3 \lambda/kT} e^{-F_k/kT} e^{-A_k/kT}. \quad (3)$$

Darin bedeuten $J$ die KBG., $w$ die Übergangswahrscheinlichkeit des gasförmigen bzw. gelösten Moleküls in den festen Zustand, $Z$ die Zahl der Moleküle im Dampf bzw. in der Lösung, $n_k$ die Zahl der Moleküle des kleinsten wachstumsfähigen Keims, $\lambda$ die Verdampfung bzw. Lösungswärme, $F_k$ die Flächenkeimbildungsarbeit und $A_k$ die Keimbildungsarbeit für den dreidimensionalen Keim, $k$ ist die BOLTZMANN-Konstante und $T$ die Temperatur.

Wegen der Unkenntnis der Größen $w$, $n_k$, $A_k$ und $F_k$ ist ein quantitativer Vergleich bei Lösungen ausgeschlossen, jedoch kann eine halbquantitative Schätzung auf einem Wege vorgenommen werden, den VOLMER und MARDER[3]) bei der Erklärung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit einschlugen.

Die Konzentration sei zunächst konstant, dann ist bis auf $w$, $A_k$ und $F_k$ alles andere in der Gleichung (3) auch konstant. $w$ kann durch einen Ausdruck const $a$ exp. $- u/kT$ ersetzt werden, worin $u$ die Aktivierungsenergie beim Übergang vom gelösten zum festen Zustand bedeutet. Man erhält dann

$$J = K \cdot e^{-(u/kT + F_k/kT + A_k/kT)}. \quad (4)$$

Für $A_k$ gilt nach VOLMER und WEBER[4])

$$A_k = \frac{1}{3} \sum \sigma_i O_{ki}. \quad (5)$$

$\sigma$ ist die Grenzflächenspannung gegen die gesättigte Lösung und $O_k$ die Oberfläche des kritischen Keims, ihr über alle Oberflächen genommenes Produkt ist seine gesamte Grenzflächenenergie. Diese ist

[1]) M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff 1939. [2]) BECKER und DÖRING, loc. cit. [3]) M. VOLMER und M. MARDER, Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 97. [4]) M. VOLMER und A. WEBER, Z. physik. Chem. **119** (1926) 277.

beim $KClO_3$ nicht bekannt noch der Messung zugänglich, weshalb versucht werden soll, sie durch bekannte Größen zu ersetzen.

Die Oberfläche eines Kristallpolyeders kann immer durch eine Funktion einer linearen Abmessung des Kristalls ausgedrückt werden. Zweckmäßigerweise denkt man sich den Polyeder nach WULFF[1]) durch Pyramiden unterteilt, die über einer Kritallfläche errichtet werden und im Achsenschnittpunkt zusammenstoßen. Ist $h_1$ die Höhe irgendeiner Teilpyramide, so gilt

$$O = a \cdot h_1^2, \tag{6}$$

wenn $a$ einen geometrischen Faktor darstellt.

Die Oberflächenspannung $\sigma_1$ der Fläche, auf der $h_1$ errichtet ist, wird dann durch eine Gleichung von GIBBS[2]) gegeben, die WULFF für diesen Fall folgendermaßen formuliert hat:

$$V_2 \cdot \frac{2\sigma_1}{h_1} = (\mu_{h_1} - \mu_{2\infty})_2. \tag{7}$$

$\mu_{h_1}$ ist das thermodynamische Potential an der $h_1$ entsprechenden Fläche und $\mu_{2\infty}$ das thermodynamische Potential des sehr großen Kristalls; $V_2$ ist das Molvolumen der festen Phase.

Ganz allgemein ist von KAISCHEW und STRANSKI[3]) der Nachweis erbracht worden, daß einerseits die thermodynamischen Potentiale aller Kristallflächen untereinander gleich sind und daß für den Kristall im Gleichgewicht mit dem Gas (oder der Lösung) seiner eigenen Moleküle auch gilt

$$\mu_{h_1} = \mu_{h_2} = \mu_{h_3} = \ldots \mu_1, \tag{8}$$

worin $\mu_1$ das thermodynamische Potential der gasförmigen bzw. gelösten Phase bedeutet. Es ist also möglich, die Oberflächenspannung des Polyeders durch die einer Fläche ($h$) zu ersetzen, wenn man die Oberfläche als Funktion dieser Fläche ausdrückt. Deswegen kann für $A_k$ durch Zusammenziehung von (6), (7) und (8) gesetzt werden

$$A_k = \frac{4}{3} \cdot \frac{a\,\sigma_1^3\,v_2^2}{\mu_1 - \mu_{2\infty}}. \tag{9}$$

Für die Flächenkeimbildungsarbeit $F_k$ kann auf die gleiche Weise ein Ausdruck abgeleitet werden. Diese ist nach BRANDES[4])

$$F_k = \frac{1}{2} \sum \varrho_i l_{k\,i}, \tag{10}$$

[1]) G. WULFF, Z. Kristallogr. **34** (1901) 449. [2]) J. W. GIBBS, Thermodynamische Studien. Leipzig 1892. [3]) R. KAISCHEW und I. N. STRANSKI, Physik. Z. **36** (1935) 393. Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 312. [4]) H. BRANDES, Z. physik. Chem. **126** (1927) 196. H. BRANDES und M. VOLMER, Z. physik. Chem. (A) **155** (1931) 466.

worin $\varrho$ die Randspannung und $l$ die Länge der Begrenzungslinie bedeuten. In analoger Weise ergibt sich dann

$$F_k = \frac{b\,\varrho_1^2\,o_2}{\mu_1 - \mu_{2\,\infty}}, \tag{11}$$

worin $b$ wieder einen geometrischen Faktor, $\varrho_1$ die Randspannung und $o_2$ die dem Molvolumen entsprechende molare Oberfläche bedeuten. Berücksichtigt man nun noch Gleichung (2), so erhält man für die KBG. einen Ausdruck, der in logarithmischer Form lautet

$$\ln J = \ln K - \frac{1}{kT}\left(u + \frac{4\,a\,\sigma_1^3 v^2}{R^2 T^2 x^2} + \frac{b\,\varrho_1 o}{R T x}\right). \tag{12}$$

In dieser Gleichung sind immer noch $u$, $a$, $b$, $\sigma$ und $\varrho$ unbekannt. Das letzte Glied der Gleichung kann man vernachlässigen, ohne dabei einen allzu großen Fehler zu begehen, denn der Zähler muß um zwei bis drei Größenordnungen kleiner sein als der des vorletzten Gliedes, wie leicht nachzuprüfen ist. Die Temperaturabhängigkeit von $u$ ist zu vernachlässigen. Da weiterhin nur Temperaturbereiche von 25° betrachtet werden, kann auch $kT$ mit in die Konstante einbezogen werden. D. h., daß die KBG. als Funktion von $x$ im wesentlichen durch das vorletzte Glied der Gleichung bestimmt wird.

Von diesem Glied ist der Faktor $a$ der Berechnung aus den bekannten Abmessungen des $KClO_3$-Kristalls zugänglich. Eine größere Unsicherheit besteht jedoch durch die Unkenntnis der Grenzflächenspannung einer Kristallfläche gegen die gesättigte Lösung. Es ist nur möglich, eine etwa größenordnungsmäßig zutreffende Abschätzung durchzuführen. Nach MACK[1]) sowie THIESSEN und E. SCHOON[2]) ist folgender Weg gangbar. Für die Abtrennungsarbeit eines Ions von einem großen Kristall und Auflösung in seiner gesättigten Lösung kann man setzen:

$$A = \frac{W_L}{2 N_L}, \tag{13}$$

worin $W_L$ die „letzte" Lösungswärme und $N_L$ die LOSCHMIDTsche Zahl bedeuten. Stellt der Kristall einen Würfel dar, so ist die Abtrennung eines Ions aus der Oberfläche praktisch um $^1/_6$ kleiner, zur Schaffung neuer Oberfläche von Ionengröße ist die Arbeit

$$A = \frac{W_L}{12 N_L} \tag{14}$$

erforderlich.

---

1) E. MACK, J. physic. Chem. **41** (1937) 221. 2) P. A. THIESSEN und E. SCHOON, Z. Elektrochem. **46** (1940) 170.

Stellt $n_0$ die Anzahl der Moleküle pro Quadratzentimeter Oberfläche dar, so ist die Oberflächenspannung

$$\sigma \simeq \frac{A}{F} = \frac{W_L n_0}{12 N_L}. \tag{15}$$

$W_L$ kann der Löslichkeitskurve entnommen werden.

Betrachtet man die Fläche (100) des $KClO_3$, so errechnet sich die Zahl $n_0$ nach den Werten von ZACHARIASEN[1]) zu $4{\cdot}4 \cdot 10^{12}$ Moleküle/cm². $W_L$ ist bei $25° = 2700$ cal oder $1{\cdot}1 \cdot 10^{11}$ Erg. Es ergibt sich dann

$$\sigma_{(100)} \simeq \frac{1{\cdot}1 \cdot 10^{11} \cdot 4{\cdot}4 \cdot 10^{12}}{12 \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}} \simeq 0{\cdot}07 \text{ dyn/cm}.$$

Zur Berechnung von $a_{(100)}$ wird, wie oben beschrieben, eine Pyramide über der Fläche (100) errichtet. Ist $h_1$ die Höhe der Pyramide, so ist, da $a:b:c$ und $\beta$ bekannt sind

$$O = h_1^2 \left( \frac{8b}{a} + \frac{8c}{a} + \frac{8bc}{a^2} \cos\beta \right).$$

$a_{(100)}$ ist der in der Klammer stehende Ausdruck, er beträgt bei Verwendung der Werte des $KClO_3$ nach ZACHARIASEN[1])

$$a_{(100)} = 30{\cdot}6.$$

Wie die Theorie es erfordert, beziehen sich nun $a$ und $\sigma$ auf die gleiche Kristallfläche. Unter Einsetzen dieser Werte, der des Molvolumens von $KClO_3 = 52{\cdot}2$, der BOLTZMANN-Konstante und der Gaskonstante in erg/Grad ergibt sich:

$$\ln J \simeq \text{const} - \frac{4 \cdot 30{\cdot}6 \cdot 0{\cdot}07^3 \cdot 52{\cdot}2}{3 \cdot 1{\cdot}37 \cdot 10^{-16} \cdot (8{\cdot}3 \cdot 10^7)^2} \frac{1}{T^2 x^2} = \text{const} - \frac{410}{T^2 x^2}. \tag{16}$$

Werden für $T$ die Versuchstemperaturen eingesetzt, so errechnet sich eine Kurve, die in Abb. 3 ausgezogen gezeichnet ist. Die Konstante wurde so gewählt, daß die Kurve in das untersuchte Gebiet fällt.

Die Übereinstimmung kann angesichts der vorgenommenen Vereinfachungen und Schätzungen als durchaus befriedigend angesehen werden. Da schon allein der Gültigkeitsbereich der Theorie sich streng genommen nicht auf die Verhältnisse erstreckt, wie sie beim Experiment vorlagen, konnte von vornherein eine restlose Übereinstimmung nicht erwartet werden.

Betrachtet man speziell den stärkeren Abfall der theoretischen Kurve bei niedrigem $x$, so darf nicht vergessen werden, daß die Lösungen niemals als vollkommen frei von Fremdpartikeln anzusehen sind.

---

[1]) W. A. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. **71** (1929) 501.

Der Verlauf der Funktion (12) ist aber gerade bei kleinen Werten von $x$ außerordentlich empfindlich gegen geringfügige Änderungen der Werte von $A_k$, die durch die Keimbildung an Fremdpartikeln beeinflußt werden.

Im großen und ganzen ist jedenfalls die Übereinstimmung von Experiment und Theorie derart, daß der Anwendbarkeit der experimentellen Methode wie der Möglichkeit, weitere theoretische Folgerungen zu ziehen, keine Bedenken gegenüberstehen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der KBG. bei konstantem $x$ ist nun ohne weiteres zu deuten, da in der Gleichung (3) die Zahl der Moleküle $Z$ als Variable eingeht. Da in diesem Falle praktisch alle andern Glieder der Gleichung (3) konstant sind und die Temperaturänderung im Vergleich zu den anderen Faktoren vernachlässigt werden kann, ergibt sich für $J$ eine praktisch lineare Abhängigkeit von der Molekülzahl $Z$ und damit von der Konzentration.

Die Vermutung, in der Feststellung der Konzentrationsabhängigkeit der KBG. ein Mittel zur Bestimmung von $Z$ zu besitzen, hat sich damit grundsätzlich bestätigt. Quantitative Aussagen sind nur deshalb nicht zu machen, weil eine genaue Angabe anderer zum Teil konstanter Faktoren in der Gleichung (3) zur Zeit nicht möglich ist.

Eine wichtige qualitative Aussage ist allerdings mit aller Bestimmtheit zu machen: In den Konzentrationsbereichen, in denen die Neigung der $J_1c$-Kurve konstant ist, muß auch der Zustand der gelösten Moleküle überall derselbe sein.

Herrn Prof. P. A. Thiessen bin ich für die Unterstützung der Arbeit zu bestem Dank verpflichtet, der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Überlassung von Mitteln und Apparaten. Die Arbeit wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem ausgeführt.

Frankfurt a. M., den 30. April 1940.

# Keimbildungsgeschwindigkeit von übersättigten Lösungen als Mittel zur Bestimmung von Lösungszuständen.

## 2. Teil. Lösungen von Paraffinkettensalzen.

Von

**J. Stauff.**

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 40.)

Da die Verfolgung der Keimbildungsgeschwindigkeit (KBG.) in übersättigten Lösungen erlaubt, Rückschlüsse auf den Lösungszustand der gelösten Moleküle zu ziehen, werden komplizierte Lösungssysteme, wie Paraffinkettensalze, untersucht.

In den Gebieten, wo der Lösungszustand dieser Salze bekannt ist, ergibt sich eine volle Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Messungen der KBG. und der daraus gefolgerten Theorie.

Die Methode kann daher unter gewissen Bedingungen als geeignet für die Bestimmung von unbekannten Lösungszuständen angesehen werden.

Die Existenz einer zweiten Micellenart in Lösungen von Paraffinkettensalzen kann unter Angabe ihrer Bildungskonzentration einwandfrei nachgewiesen werden.

### 1. Einleitung.

Anläßlich der Untersuchung der Löslichkeiten von fettsauren Salzen[1]) wurde beobachtet, daß die Löslichkeitskurven, die durch Feststellung der Abscheidungstemperatur aufgenommen wurden, je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit einen Verlauf nahmen, der von dem der Gleichgewichtskurve stark abwich. In ähnlichem Verhältnis standen die Löslichkeitskurven mit der Gleichgewichtskurve von fettsauren Salzen nach Kaufel[2]). Diese Unterschiede ließen sich nur durch eine verschiedene Keimbildungs- oder Kristallisationsgeschwindigkeit der Salze in verschiedenen Konzentrationsgebieten erklären. Die Ergebnisse von vorläufigen Versuchen[3]) zur Messung der Keimbildungsgeschwindigkeit (kurz KBG.) bei *Na*-Palmitatlösungen nach der Methode von Tammann und Elsner v. Gronow[4]) konnten diese Vermutung bestätigen.

Darüber hinaus führten diese Ergebnisse zu der Auffassung, daß in den Seifenlösungen mehr als eine einzige Micellenart vorhanden

[1]) J. Stauff, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 45. [2]) R. Kaufel, Diss., Hannover 1931. [3]) J. Stauff, Naturwiss. **27** (1939) 213. [4]) G. Tammann und E. v. Gronow, Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931) 57.

sein müsse, was inzwischen auf röntgenographischem Wege bestätigt werden konnte[1]).

Andererseits kann daraus geschlossen werden, daß die Konzentrationsabhängigkeit der KBG. ein Mittel zur Bestimmung von Lösungszuständen komplizierter Lösungssysteme darstellen könnte. Die Überprüfung dieser Annahme erforderte zunächst die Untersuchung der grundlegenden Gesetzlichkeiten der KBG. in einfachen Lösungen, die bereits mitgeteilt wurden[2]). Die dabei entwickelte experimentelle Methode der Registrierung der Keime und die gewonnenen Erkenntnisse können auf solche Lösungen angewandt werden, in denen verschiedene Lösungszustände herrschen. Entsprechen die Ergebnisse den bekannten Lösungszuständen, wie z. B. Doppelionenbildung und Bildung von kleinen Micellen in Seifenlösungen, könnte die Methode mit voller Berechtigung zur Bestimmung unbekannter Zustände ausgedehnt werden.

Es wurden daher die KBG. von *Na*-Laurat-, *Na*-Palmitat- und *Na*-Tetradecylsulfatlösungen in einem weiten Konzentrationsbereich eingehend untersucht.

## 2. Experimentelles.

Die Methode zur Bestimmung der KBG. nach TAMMANN und Mitarbeitern[3]) haben THIESSEN und TRIEBEL[4]) mit Erfolg auf die Bildung von Keimen in klaren Gelen von *Na*-Oleat angewandt. Hierbei wird die Lösung auf die Unterkühlungstemperatur $T_2$ abgekühlt und die in einer bestimmten Zeit gebildeten Keime bei höherer Temperatur entwickelt und ausgezählt. Derartige Versuche führten bei Anwendung von Seifenlösungen nicht zum Ziel. Man muß sich damit begnügen, nach Unterkühlung der Lösung auf $T_2$, die Zeit zu bestimmen, die bis zum Erscheinen des ersten sichtbaren Keimes verstreicht.

Bei solchen Versuchen wurde, wie von TAMMANN und ELSNER v. GRONOW[5]) zuerst angegeben wurde, ein bestimmtes Volumen der Lösung in ein Glasrohr aus Jenaer Glas eingeschmolzen. Nachdem die Lösung längere Zeit in einem Thermostaten etwas über die Sättigungstemperatur erwärmt war, wurde sie in einen anderen Thermostaten mit der Unterkühlungstemperatur $T_2$ gebracht und die Zeit

[1]) J. STAUFF, Kolloid-Z. **89** (1939) 224. [2]) J. STAUFF, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 107. [3]) TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. **181** (1929) 410. [4]) P. A. THIESSEN und E. TRIEBEL, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 309. [5]) G. TAMMANN und E. v. GRONOW, loc. cit.

bestimmt, bis zu deren Ablauf ein sichtbarer Kristallkeim erschien. Als Keim wurde ein sich in diesen Lösungen bildender sphärolithischer Kern angesehen. Die auf diese Weise gemessenen Zeiten schwanken außerordentlich, da die Größe des Keimes nie als gleich angesehen werden kann. Nach dieser Methode wurde die KBG. des *Na*-Palmitats und einige Werte des *Na*-Laurats gemessen.

Die hauptsächlichen ausführlichen Messungen wurden jedoch mittels der in der vorstehenden Arbeit[1]) beschriebenen Registriermethode durchgeführt. Das Verfahren war in jeder Hinsicht genau das gleiche wie das an dieser Stelle beschriebene.

Die Herstellung der Lösungen erfolgte durch Einwaage der reinen Substanzen, deren Reindarstellung bereits früher beschrieben worden ist[2]). Um die Hydrolyse zu unterdrücken, wurden jeweils 0·3 $cm^3$ einer 0·1 norm. $NaOH$ zugegeben[3]). Insgesamt wurden 10 g Lösung in ein sorgfältig gereinigtes Jenaer Glas eingeschmolzen.

Die Löslichkeiten des *Na*-Palmitats sind einer früheren Arbeit entnommen worden[4]), die Werte für *Na*-Tetradecylsulfat wurden aus den Kurven von TARTAR und WRIGHT[5]) abgelesen.

Die Löslichkeiten des *Na*-Laurats waren nicht hinreichend genau bekannt und mußten daher neu aufgenommen werden. Dies geschah auf die an anderer Stelle beschriebene Weise[4]). Sie seien in nachfolgender Tabelle 1 mitgeteilt.

Tabelle 1. Löslichkeit von *Na*-Laurat.

| *C* in Mol/l | *T* in °C | *C* in Mol/l | *T* in °C | *C* in Mol/l | *T* in °C |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·005 | 10·0 | 0·05 | 21·8 | 0·4 | 32·0 |
| 0·01 | 14·1 | 0·1 | 24·5 | 0·6 | 34·4 |
| 0·023 | 19·0 | 0·2 | 28·1 | 0·8 | 36·3 |
| | | | | 1·0 | 38·5 |

Die Messung der KBG. erfolgte zunächst bei allen Konzentrationen bei dem gleichen relativen Übersättigungsverhältnis

$$\ln c_1 - \ln c_2 = x, \qquad (1)$$

[1]) J. STAUFF, loc. cit. [2]) P. A. THIESSEN und J. STAUFF, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 397. [3]) Die Anwesenheit von festen Hydrolyseprodukten hatte bemerkenswerterweise keinen Einfluß auf die KBG. (vgl. auch THIESSEN und TRIEBEL, loc. cit.). Die nebensächliche Rolle wird aber durch das gleichartige Verhalten des nichthydrolysierenden *Na*-Tetradecylsulfats besonders unterstrichen. [4]) J. STAUFF, Z. physik. Chem. (A) **185** (1939) 45. [5]) H. V. TARTAR und K. A. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 539.

wobei $x = 1{\cdot}0$ gesetzt wurde. $c_1$ ist die Konzentration der Lösung, $c_2$ die Konzentration, die der Unterkühlungstemperatur $T_2$ auf der Löslichkeitskurve entspricht (vgl. Teil 1 der Arbeit). In einigen Fällen wurde auch bei $x = 0{\cdot}5$ und $x = 0{\cdot}25$ gemessen.

### 3. Ergebnisse.

Abb. 1 zeigt die Ergebnisse der Messung der KBG. nach der Registriermethode in *Na*-Lauratlösungen. Die Kurven stellen die Abhängigkeit der KBG. von der stöchiometrischen Konzentration

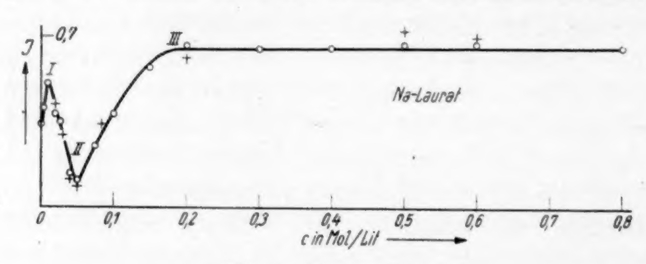



Abb. 1. *Na*-Laurat.

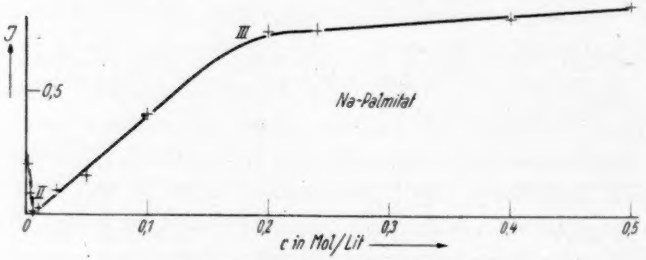



Abb. 2. *Na*-Tetradecylsulfat.

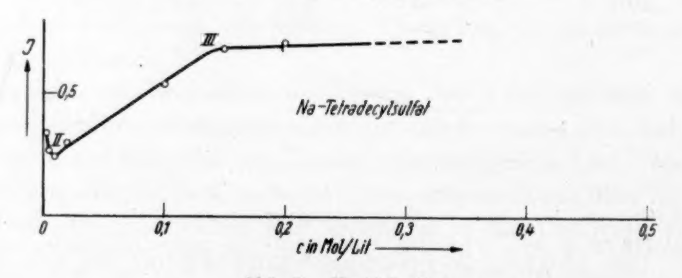



Abb. 3. *Na*-Palmitat.

**Abb. 1 bis 3. Abhängigkeit der KBG. von der stöchiometrischen Konzentration bei verschiedenen Seifenlösungen. Die Kreise sind mit Hilfe der photoelektrischen Methode, die Kreuze mit Hilfe der visuellen Methode gewonnen.**

dar. Einige Werte der KBG. nach der visuellen Methode sind ebenfalls eingetragen und durch Kreuze bezeichnet; sie liegen verhältnismäßig gut an der Kurve.

Abb. 2 zeigt die Kurve des *Na*-Palmitats nach der visuellen Methode gemessen. Auch hier tritt kein grundsätzlicher Unterschied auf, nur streuen die Werte stärker.

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der KBG. von der Konzentration in *Na*-Tetradecylsulfatlösungen, ebenfalls nach der Registriermethode gemessen. Aus äußeren Gründen konnten nur wenige Punkte gemessen werden, doch zeigte die Kurve den gleichen Verlauf wie die des *Na*-Laurats.

### 4. Diskussion der Ergebnisse.

Der Unterschied zwischen den Kurven der Kolloidelektrolyte und denen eines gewöhnlichen Elektrolyten, wie sie im 1. Teil der Arbeit mitgeteilt wurden, ist sehr ausgeprägt. Während dort eine einfache Proportionalität zwischen der KBG. und der Konzentration herrscht, treten hier Maxima, Minima und Richtungsänderungen auf.

Da die Kurve des *Na*-Laurats am sorgfältigsten und über ein großes Konzentrationsgebiet vermessen worden ist, sollen die weiteren Erörterungen an Hand der in Abb. 1 gezeigten Darstellung vorgenommen werden.

Es zeigen sich hier deutlich vier verschiedene Konzentrationsbereiche, in denen die Neigung der Kurve dasselbe Vorzeichen bzw. konstanten Wert besitzt. Gemäß den Erfahrungen, die im 1. Teil der Arbeit an einfachen Elektrolyten gemacht worden sind, kann nun behauptet werden, daß an den mit I, II und III bezeichneten Stellen Änderungen des Zustandes der gelösten Moleküle eingetreten sein müssen.

Durch die Untersuchungen von JANDER und WEITENDORF[1]) sowie STAUFF[2]) ist bekannt, daß die erste Änderung (I) des Lösungszustandes in Seifenlösungen, in der Bildung von Doppelmolekülen bzw. -ionen zu suchen ist. Die zweite Änderung (II) ist die bekannte Micellbildung bei der kritischen Konzentration $c_k$, die auf die mannigfaltigste Weise von LOTTERMOSER und PÜSCHEL[3]), G. S. HARTLEY und Mitarbeitern[4]), STAUFF[2]) u. a. m. nachgewiesen worden ist. In der

[1]) G. JANDER u. F. WEITENDORF, Z. angew. Chem. **47** (1933) 197. [2]) J. STAUFF, loc. cit. [3]) A. LOTTERMOSER und F. PÜSCHEL, Kolloid-Z. **63** (1933) 175. [4]) G. S. HARTLEY, Aqueous Solut. of Paraffin Chain salts (Paris 1937).

dritten (III) wird die Bildung von Großmicellen vermerkt, wie hier indes noch nicht näher erörtert werden soll.

Als erstes seien nun die Übergänge (I) und (II) betrachtet. Da es nicht ohne weiteres einleuchtet, wie die verschiedenen Neigungen der Kurvenäste zustande kommen, muß versucht werden, etwas über die Variabeln zu erfahren, die für die Konzentrationsabhängigkeit der KBG. verantwortlich sind. Im 1. Teil der Arbeit wurde gezeigt, daß die KBG. bei konstanter Übersättigung $x$ abgesehen von der Temperatur nur noch von der Stärke des sekundlich auf der Kristalloberfläche auftreffenden Molekülstromes $wZ$ abhängig ist. $Z$ ist die Zahl der gelösten Moleküle, während $w$ nach BECKER und DÖRING[1]) die Übergangswahrscheinlichkeit vom gelösten in den festen Zustand darstellt. Es ist verständlich, daß in normalen Lösungen Proportionalität zwischen $c$ bzw. $Z$ und der KBG. herrscht, da eine Konzentrationsabhängigkeit von $w$ überhaupt nicht oder in nur sehr geringem Maße denkbar ist. Nach VOLMER[2]) kann für $w$ gesetzt werden:

$$w = \alpha f \gamma \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\, e^{u/kT}. \qquad (2)$$

Hierin sind $\alpha$ der sogenannte Kondensationskoeffizient, $f$ die Fläche des festen Körpers, der unter der Wurzel stehende Ausdruck entspricht der mittleren Geschwindigkeit der Teilchen und $u$ ist eine Aktivierungsenergie für den Übergang vom gelösten in den festen Zustand.

Die Gleichung (2) ist ohne den Faktor $\gamma$ nur für den Übergang Gas—Kristall gültig, denn für Lösungen kann der unter der Wurzel stehende Ausdruck nicht gleich der mittleren Geschwindigkeit der gelösten Teilchen gesetzt werden. Nach G. MOLIÈRE[3]) ist es jedoch unbedenklich, dies unter Hinzufügung eines Faktors $\gamma$ zu tun, der die Zusammenstöße mit den Lösungsmittelmolekülen, die elektrostatischen Einflüsse usw. berücksichtigt.

$\alpha$ hat eine in unserem Falle große Bedeutung. Er berücksichtigt, daß nicht jedes auf die Oberfläche auftreffende Ion in das Gitter eingebaut wird, da ein Teil aus verschiedenen Gründen wieder in die Lösung zurückkehrt. Dies kann bei heteropolaren Gittern von einer falschen oder ungünstigen Orientierung der ankommenden Teilchen

[1]) R. BECKER und W. DÖRING, Ann. Physik 24 (1935) 719. [2]) M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Leipzig 1939. [3]) Privatmitteilung von Herrn Dr. G. MOLIÈRE, für die ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

herrühren oder aber durch eine sterische Hinderung wie Solvatation, Aggregation o. ä. verursacht sein. $\alpha$ ist somit von dem Lösungszustand der Moleküle weitgehend abhängig.

In komplizierten Lösungssystemen werden fast alle Faktoren der vollständigen Gleichung für die KBG. durch die Veränderung des Lösungszustandes beeinflußt. Die vollständige Gleichung lautet unter Vernachlässigung der Flächenkeimbildungsarbeit und unter Konstanthaltung der Verdampfungswärme:

$$J = w Z e^{u/kT} e^{-K_A/\mu_1 - \mu_2} \cdot \mathrm{const}, \quad (3)$$

worin die bekannten Größen der Gleichung (2) vorkommen, $\mu - \mu_2$ die Differenz der thermodynamischen Potentiale des gelösten und des festen Körpers und $K_A$ eine Konstante bedeuten. Bei Änderung des Lösungszustandes bleibt $K_A$ und $f$ (vgl. Gleichung (2)) konstant. Alle anderen Faktoren ändern sich, stehen jedoch untereinander in funktioneller Beziehung. $Z$ ist dann auch keine einfache bekannte Funktion der stöchiometrischen Konzentration mehr, desgleichen ist $RT \ln c_1/c_2$ nicht mehr $\mu_1 - \mu_2$ gleichzusetzen. Dadurch ist der Gleichung (3) jede Möglichkeit einer quantitativen Aussage genommen, denn sie kann zwar eine Änderung der Zustandsfunktion der Lösung anzeigen, aber nichts über die Zustandsfunktion selbst aussagen.

Wie wirkt sich das nun im einzelnen aus?

Wird der Fall einer Aggregation von Paraffinkettenionen betrachtet, so wird dabei zunächst $dZ/dc$ kleiner, $d\alpha/dc$ kann je nach den Umständen kleiner oder größer werden, $d\bar{v}/dc$ wird kleiner ($\bar{v}$ mittlere Geschwindigkeit $= \gamma \sqrt{kT/2\pi m}$), $du/dc$ kann als konstant angesehen werden. Die Änderung der Zahl, Geschwindigkeit und der spezifischen Hinderung ist also maßgebend.

Besonders ist nun noch die Änderung von $\mu_1 - \mu_2$ zu betrachten. Durch die Änderung von $dZ/dc$ bei der Aggregation ist die Übersättigung $x = \ln c_1/c_2$, wie sie aus der Löslichkeitskurve abgelesen wird, nicht mehr $\mu_1 - \mu_2$ proportional zu setzen. Z. B. ist bei einer Konzentration $c_1$, wo nur einfache Moleküle vorhanden sind

$$\mu_1 = RT \ln c_1.$$

Liegt nun $c_2$ in dem Gebiet, wo Aggregation eingetreten ist, so ist das thermodynamische Potential der auch hier noch ideal angenommenen Lösung

$$\mu_2 = RT \ln \delta c_2,$$

worin $\delta$ ein Faktor sein soll, der die Aggregation berücksichtigt. Bei konstantem $x$ ändert sich daher $\mu_1 - \mu_2$ je nachdem, ob $\mu_1$ und $\mu_2$ sich im gleichen Gebiet oder in zwei verschiedenen Gebieten befindet. Zur genauen Festlegung der Gebietsgrenzen muß daher $\mu_1 - \mu_2$ möglichst klein gewählt werden, d. h. es muß bei geringer Übersättigung gearbeitet werden.

Für den Fall der Assoziation von entgegengesetzt geladenen Ionen gilt prinzipiell das gleiche wie für die Aggregation, nur daß $da/dc$ hierbei immer kleiner wird.

Beim *Na*-Laurat liegen bei den geringsten Konzentrationen nur Einzelionen vor; der Anstieg der KBG. ist in diesem Gebiet durchaus normal. Bei (I) werden Doppelionen gebildet, weshalb nach dem eben Gesagten eine Verminderung von $dJ/dc$ eintreten muß. Die Annahme eines negativen Wertes von $dJ/dc$ kann aber nur durch $da/dc$ oder $d\bar{v}/dc$ hervorgerufen werden, denn die Teilchenzahl nimmt nachweislich in diesem Gebiet zu[1]). Der bekannte Mechanismus der Bildung der Doppelionen[1]) und ihre Struktur kann jedoch eine Erklärung geben. Bei den Doppelionen haben sich die langen Paraffinketten — wie einwandfrei nachgewiesen wurde[1]) — so zusammengelagert, daß die ionisierten Köpfe voneinander wegweisen.

Im Kristall stoßen entgegengesetzt dazu nach den Untersuchungen von PIPER und GRINDLEY[2]), THIESSEN und SPYCHALSKI[3]) u. a. m. in der einen Richtung immer zwei Paraffinketten und zwei Ionengruppen aneinander, in der anderen liegen Paraffinketten an Paraffinketten und Ionengruppen an Ionengruppen. Das Doppelion bzw. -molekül kann sich daher nicht als solches in das Gitter einbauen, sondern muß erst in Einzelionen dissoziieren. Da hierzu zusätzliche Arbeit erforderlich ist, wird der Stoß eines Doppelions seltener zum Anbau führen, als der eines Einzelions. Nun verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Konzentration so zugunsten der Doppelionen, daß die Einzelionen fast verschwinden. Die Lösung enthält daher mit steigender Konzentration immer weniger zur Kristallbildung befähigte Teilchen, so daß deswegen die Wahrscheinlichkeit der Keimbildung und damit die KBG. immer geringer wird.

---

[1]) Vgl. die diesbezügliche ausführliche Darstellung bei J. STAUFF, Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 55. [2]) PIPER und GRINDLEY, Proc. Roy. Soc. London **35** (1923) 269. [3]) P. A. THIESSEN und R. SPYCHALSKI, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 435.

Die dissoziierten *Na*-Ionen brauchen nicht berücksichtigt zu werden, da die Lösung in diesem Gebiet zu 100% ionisiert ist und sie einen konstanten Betrag zur KBG. liefern.

Bei der Änderung II der $J_1c$-Kurve des *Na*-Laurats entstehen Micellen.

Die Anteile der Einzel- und der Doppelionen in der Lösung nehmen in diesem Gebiet weiter ab.

Da $dJ/dc$ wieder positiv wird, kann geschlossen werden, daß die Micellen beim Zusammenstoß zur Kristallbildung befähigt sind ($da/dc$ wird positiv).

Auch dies steht mit der Struktur der Micelle im Einklang. Diese besteht nach HARTLEY[1]) aus Ionen, deren Paraffinketten etwa gleichgerichtet in das Innere der kugelförmigen Micelle weisen und deren ionisierte Gruppen an der Oberfläche der Kugel mit dem Lösungsmittel in Berührung stehen. Sie haben dadurch eine Orientierung, die sie — bei gleichzeitiger Anwesenheit von Gegenionen — beim Zusammenstoß zu einer weiteren Orientierung in einen Kristall befähigt.

Die beiden Stellen I und II der $J_1c$-Kurve des *Na*-Laurats können auf diese Weise in befriedigende Übereinstimmung mit den bekannten und genau untersuchten Aggregationszuständen gebracht werden.

Das Auftreten einer dritten Änderung III zwingt nun dazu, eine weitere Änderung des Lösungszustandes anzunehmen. Sie kann nur in der Bildung einer zweiten, größeren Micellenart in diesem Konzentrationsbereich bestehen.

Nimmt man an, daß eine kleinere Micellenart als bei II entstände, müßte $dJ/dc$ größer statt kleiner werden. Der gleiche Fall träte bei der Bildung einer gleich großen Micellenart höherer Ordnung der Ionen bzw. Moleküle ein, da $da/dc$ dann größer würde. Eine niedrigere Ordnung in der Micelle ist nicht denkbar, da sie als flüssig anzusehen ist. Eine Assoziation der Gegenionen müßte ebenfalls zu einer Erhöhung führen, da eine Kristallbildung aus sozusagen halbwegs fertigen Molekülen höhere Wahrscheinlichkeit besitzen muß als aus Ionen.

Hiermit sind sämtliche Möglichkeiten erschöpft; es bleibt nur die Annahme der Bildung einer größeren Micelle übrig.

[1]) G. S. HARTLEY, loc. cit.

Auf diese Weise ist der Nachweis der Großmicelle auf einem von dem röntgenographischen völlig unabhängigen Wege als erbracht zu betrachten. Vergleicht man die Konzentrationsgebiete der Großmicellenbildung nach der röntgenographischen[1]) und der Methode der KBG. in Tabelle 2, so ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung.

Tabelle 2.

| Stoff | Röntgenographisch | Nach KBG.-Methode |
|---|---|---|
| *Na*-Laurat . . . . . | 0·2 – 0·25 | 0·2 |
| *Na*-Tetradecylsulfat . | 0·1 – 0·15 | 0·14 |
| *Na*-Palmitat. . . . . | 0·1 – 0·2 | 0·17 |

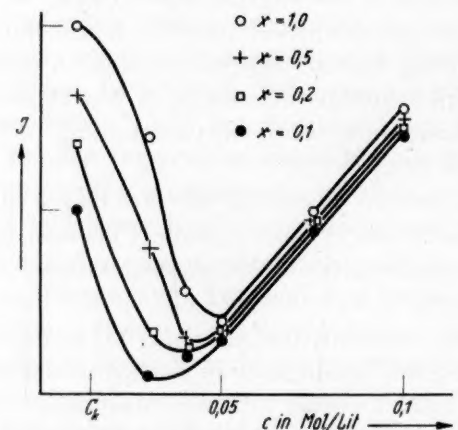



Abb. 4. Abhängigkeit der KBG. von der Konzentration beim *Na*-Laurat für verschiedene Übersättigungen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Stelle (II) bei $x = 0{\cdot}1$ nicht bei der kritischen Konzentration liegt, die für *Na*-Laurat bei dieser Temperatur nach STAUFF[1]) 0·025 beträgt, sondern etwa bei dem doppelten Wert. Dies hängt damit zusammen, daß bei der Feststellung von $x$, $c_1$ bei 0·05 noch im Micellengebiet liegt, $c_2$ aber schon die kritische Konzentration erreicht. Nach den obigen Ausführungen wird dadurch $\mu_1 - \mu_2$ verändert und damit die KBG. Nimmt man kleinere Übersättigungen, so geht II immer mehr an $c_k$ heran; genau

[1]) J. STAUFF, loc. cit.

wäre $c_k$ nur zu treffen, wenn $\mu_1 - \mu_2$ über alle Maßen klein wäre. Dies zeigt Abb. 4, worin die KBG. an *Na*-Laurat in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedenen $x$-Werten dargestellt ist.

Diese Arbeit wurde im Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem ausgeführt; ich danke daher Herrn Prof. Dr. P. A. Thiessen für die vielseitige Unterstützung bei der Arbeit. Herrn Dr. G. Molière danke ich für anregende Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln und Apparaten sowie der Firma Henkel & Cie für die Überlassung von Präparaten.

Frankfurt a. M., den 30. April 1940.

## Bücherschau.

**Fortschritte der Photographie II.** Herausgegeben von E. Stenger und H. Staude (Ergebnisse der angewandten physikalischen Chemie, begründet von M. Le Blanc, Bd. VI). Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1940. XVI, 552 S. 287 Figuren im Text. Brosch. 44.— RM., geb. 46.— RM.

Das vorliegende Werk ist eine Fortführung des 1938 erschienenen bekannten Sammelbandes der gleichen Verfasser, der in Fachkreisen des In- und Auslandes lebhaften Anklang gefunden hat. Die vom Referenten seinerzeit in dieser Zeitschrift gemachten Hinweise auf wünschenswerte Ergänzungen in verschiedenen Gebieten der Photographie sind in dem neuen Band nicht nur berücksichtigt, sondern darüber hinaus noch weitere Themen aufgenommen worden. So berichten folgende zehn Autoren über ihre engeren Arbeitsgebiete: Max Wolff, Berlin, „Lichtquellen für photographische Zwecke“ (26 S.); Karl Leistner, Jena, „Photographische Optik“ (47 S.); Hans Sauer, Dresden, „Photographische Entfernungsmesser“ (48 S.); Hans Lapp, Berlin, „Nitro- und Acetylcellulose als Schichtträger für photographische Emulsionen“ (30 S.); Herbert Staude, Berlin, „Sensitometrie“ (122 S.!); Helmut Frieser, Dresden „Körnigkeit und Auflösungsvermögen“ (90 S.); Kurt Meyer, Berlin, „Die farbenphotographischen subtraktiven Mehrschichtenverfahren“ (65 S.); Walter Meidinger, Berlin, „Infrarotphotographie“ (25 S.); Walter Meidinger, Berlin, „Röntgenphotographie“ (44 S.); Hermann Lüscher, Berlin, „Stereophotographie“ (15 S.); Gerhard Stade, Berlin, „Mikrophotographie“ (21 S.). Leider konnte ein geplanter Aufsatz über photographische Apparate infolge des Krieges nicht rechtzeitig beendet werden. Wieder bringen die Aufsätze in mehr oder weniger breiter Form zum Teil ausgezeichnete Übersichten über den Stand und die Fortschritte von Forschung und Technik in den vergangenen 10 Jahren, wobei der Leser durch reiches Tabellen- und Abbildungsmaterial, ausführliche Patentverzeichnisse und zwei gute Register unterstützt wird. Die Verfasser haben somit in diesen beiden Bänden „Fortschritte der Photographie“ eine Sammlung geschaffen, die in den Fachkreisen lebhaft begrüßt und in der nächsten Zeit vielfach nutzbringende Anwendungen finden wird, und die daher empfohlen werden kann.

Nur mit einer Abhandlung kann sich der Referent keinesfalls einverstanden erklären: Kurt Meyer, Berlin, „Die farbenphotographischen subtraktiven Mehrschichtenverfahren“. Dieser Aufsatz stellt das deutsche Farbentwicklungsverfahren „Agfacolor“ nicht auf den Platz, der ihm gebührt. Zwar sind z. B. die historischen Daten alle richtig erwähnt, aber sie sind in einer überraschend ungewöhnlichen Reihenfolge angeordnet. So muß der mit der Sache weniger vertraute Leser — der das Verfahren vielleicht dauernd erfolgreich anwendet — durch diese Darstellung ein unzutreffendes Bild sowohl von der Urheberschaft als auch vor allem von den Leistungen der Methode erhalten. Es sei z. B. auf die Seiten 392/97 hingewiesen, die das Kernstück der Methode erst beschreiben, nachdem über sie bereits 22 Seiten lang gesprochen worden ist. Die Herausgeber, die diesem jungen, in voller Entwicklung befindlichen Arbeitsgebiet nicht so nahe stehen können, werden für

diesen Hinweis bestimmt Verständnis finden und ihre sonst so vortreffliche Sammlung bei einer Neuauflage in wenigen Jahren in diesem Punkte leicht korrigieren können.

*J. Eggert.*

**F. Raaz und H. Tertsch, Eine Einführung in die geometrische Kristallographie und Kristalloptik und deren Arbeitsmethoden.** Wien: Julius Springer 1939. IX, 215 S. 60 Abb. im Text. Brosch. 18.60 RM.

Das neu erschienene kurz gefaßte Lehrbuch wird fraglos von sehr vielen begrüßt werden. Es behandelt mit klaren Worten alles Wesentliche der geometrischen Kristallographie und der Kristalloptik, wobei die zahlreichen ausgezeichneten Abbildungen das Eindringen in die für viele Leser an sich nicht leicht zugängliche Materie sehr erleichtern. Die Verfasser haben mit großem pädagogischen Geschick Theorie und Praxis verbunden.

Im ersten Teil des Buches werden die Grundzüge der geometrischen Kristallographie gebracht, und als Anhang hierzu wird die Raumgittervorstellung über den Feinbau der Kristalle kurz historisch entwickelt. Im nachfolgenden Teil der Kristalloptik wird besonders ausführlich auf die Durchführung der verschiedenen kristalloptischen Messungen eingegangen.

Das Buch wendet sich in erster Linie an Anfänger bzw. Studierende, doch kann es jedem, der sich — sei es in der Wissenschaft oder in der Technik — mit den Grundlagen der Kristallographie und Kristalloptik vertraut machen will, sehr empfohlen werden.

Der Verlag hat für eine sehr gute Ausstattung des Buches gesorgt.

*E. Kordes.*

**R. Strebinger, Praktikum der qualitativen chemischen Analyse einschließlich Mikro- und Tüpfelreaktionen.** Wien: Franz Deuticke 1939. 154 S. Mit 23 zum Teil farbigen Abbildungen und 4 Tafeln. 6.— RM.

In diesem Praktikum werden im Anschluß an die Darlegung der wichtigsten Eigenschaften der Metalle — bei den nichtmetallischen Ionen ist dies unterblieben — die für die Erkennung der einzelnen Bestandteile charakteristischen Reaktionen behandelt. Und zwar hat der Verfasser auch die wichtigsten organischen Reagentien und die Ausführung mikrochemischer bzw. Tüpfelnachweise berücksichtigt. Dieser Schritt bedeutet entschieden eine sehr begrüßenswerte Bereicherung des qualitativ-analytischen Unterrichts. Freilich wäre es besonders bei den mikrochemischen Nachweisen geboten gewesen, auf die Bedingungen für die Erzielung charakteristischer Kristallisationen in den einzelnen Fällen unter Berücksichtigung neuerer Erkenntnisse näher einzugehen. Darüber läßt sich ohne Zweifel mehr sagen als der Verfasser es tut. — Der Analysengang ist nur tabellarisch unter Berücksichtigung auch einiger seltenerer Elemente (*Tl, Mo, U, Ti, Pt, Be, Au, W, V*) behandelt. Es ist sowohl der Analysengang zur Auffindung der Kationen unter Verwendung von Schwefelwasserstoff wie auch der mit Natriumsulfid in Gestalt ziemlich ausführlicher Tabellen aufgenommen. Auch die Aufsuchung der Anionen ist in zwei verschiedenen Gängen tabellarisch zusammengefaßt.

Bei der Behandlung der Reaktionen vermißt der Referent eine wirkliche Verknüpfung von Theorie und Praxis. Durch die chemischen Gleichungen wird in viel geringerem Maße Verständnis der für das Gelingen maßgebenden Bedingungen ge-

weckt als durch Erörterungen, die auf das Gesetz der Massenwirkung gegründet sind. Es ist überhaupt eine Schwäche des Buches, daß der Verfasser unterlassen hat, die Darlegungen durch Heranziehung wichtiger Begriffe, wie Oxydation, Reduktion, Hydrolyse u. a., so lebendig und klar zu gestalten wie es leicht möglich ist.

*W. Böttger.*

**G. Lunde, Vitamine in frischen und konservierten Nahrungsmitteln.** Berlin: Verlag von Julius Springer 1940. 272 S. Mit 38 Abb. Brosch. 18.60 RM., geb. 20.40 RM.

Der Verfasser gibt in großen Umrissen einen Überblick über das Vorkommen an Vitaminen in frischen pflanzlichen und tierischen Lebensmitteln. Hierbei werden die verschiedenen chemischen, physikalischen und biologischen Vitaminbestimmungsmethoden kurz angeführt. Das wesentlichste der Abhandlung ist der Frage der Erhaltung von Vitaminen sowohl in pflanzlichen als auch in tierischen Produkten bei den verschiedensten industriellen Konservierungsvorgängen gewidmet. An Hand amerikanischer, englischer und eigener Arbeiten (die deutsche Literatur ist nur sehr spärlich aufgeführt) wird der Erhaltung von Vitaminen während des Konservierungsvorganges besonderes Interesse geschenkt. Es ist verständlich, daß LUNDE — als Direktor des Forschungslaboratoriums der norwegischen Konservenindustrie — besonders solche Arbeiten anführt, die unter seiner Leitung entstanden sind und somit eine entsprechende Beurteilung erfahren haben.

Das Konservieren von Vitaminträgern unserer Kost ist deshalb von großer Bedeutung, weil nicht zu allen Jahreszeiten genügend vitaminreiche Nahrungsmittel zur Verfügung stehen und die entstehende Lücke an Vitaminen durch Konserven gedeckt werden kann.

Für alle, die sich mit Erhaltung von Vitaminen in Konserven zu beschäftigen haben, stellt das Buch — infolge der sehr ausführlichen ausländischen Literaturübersichten — ein gutes Nachschlagewerk dar. *K.-H. Wagner.*

**Bemerkung zu der Besprechung des Buches H. Thiene, Das Glas [1]).**

Herr Prof. EITEL bemängelt in seiner Besprechung des II. Bandes meines Glasbuches, daß der Abschnitt, betreffend die Herstellung und Verarbeitung des Glases gegenüber dem Handbuch von DRALLE und den Monographien „Das Glas in Einzeldarstellungen" nichts wesentlich Neues oder Gleichwertiges bietet. Dieser Vergleich ist insofern abwegig, als ich diesen Abschnitt nicht für den Glasmaschinentechniker geschrieben habe, sondern um dem Physiker, Chemiker usw. einen Einblick in die Glasherstellung zu geben, wie deutlich aus der Fußnote, S. 796, hervorgeht, die lautet: „Wie in der Einleitung über das Schmelzen des Glases, so soll in diesem Schlußkapitel über die Formgebung des Glases nur ein Überblick gegeben werden; zum genaueren Studium dienen die am Ende jedes Abschnittes angegebenen Spezialwerke." *Thiene.*

[1]) Z. physik. Chem. (A) **186**, Heft 3.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.